

Brandsimulation durch Mikroverbrennung

Von der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte
Dissertation

von
Hans Richter
aus Thuine

1. Referent: Prof. Dr. mult. Dr. h. c. M. Bahadir
2. Referent: Prof. Dr. W. Lorenz
eingereicht am: 24. März 1999
Disputation am: 20. Mai 1999

(1999)

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Naturwissenschaftlichen Fakultät in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

H. RICHTER, W. LORENZ, M. BAHADIR (1998):

“Laboratory scale simulation of fires in chemical warehouses”, 1st International Workshop on Environmental Quality and Environmental Engineering in the Middle East Region, Konya, Türkei (Posterbeitrag)

H. RICHTER, W. LORENZ, M. BAHADIR (1998):

“Laboratory scale simulation of fires in chemical warehouses”, in: “Environmental Quality and Environmental Engineering in the Middle East Region”, Hrsg. M. Bahadir, Y. Burdulu, ISBN 975-448-139-3, 338-344

H. RICHTER, W. LORENZ, M. BAHADIR (1998):

“The Global Equivalence Ratio Concept in Laboratory Scale Combustion Experiments”, Chemosphere, angenommene Publikation

H. WICHMANN, H. RICHTER, M. BAHADIR (1998):

„Die chemisch-analytische Untersuchung von Bränden“, Chemie konkret, Forum für Unterricht und Didaktik, angenommene Publikation

Danksagung

Mein besonderer Dank richtet sich an Prof. Dr. mult. Dr. h. c. M. Bahadir, der mir die Möglichkeit zur Anfertigung dieser Arbeit an seinem Institut gab. Sein förderndes Interesse und zahlreiche kritische Diskussionen begleiteten die Arbeiten und waren für deren Fortgang von großem Nutzen.

Für die Betreuung bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. W. Lorenz, der durch wertvolle Anregungen zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts für Ökologische Chemie und Abfallanalytik danke ich für die herzliche Atmosphäre, die Hilfe bei allen Problemen des Laboralltags und die ständige Diskussionsbereitschaft.

Meiner Frau Stephanie danke ich besonders für die geduldige und tatkräftige Unterstützung in der Zeit der Anfertigung dieser Arbeit.

1	EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	1
1.1	EINLEITUNG	1
1.2	ZIEL DER UNTERSUCHUNGEN	2
2	CHEMIE DES BRANDES	3
2.1	PHYSIKALISCH-CHEMISCHE GRUNDLAGEN DES BRANDES	3
2.2	BILDUNG VON BRANDPRODUKTEN	5
2.2.1	BRANDPRODUKTE BEI AUSREICHENDER VENTILATION	7
2.2.2	PYROLYTISCHE BRANDPRODUKTE	7
2.3	METHODIK DER BRANDGASUNTERSUCHUNG	9
3	CHARAKTERISIERUNG DER UNTERSUCHTEN SUBSTANZGRUPPEN	14
3.1	UNTERSUCHTE PFLANZENSCHUTZMITTELFORMULIERUNGEN	14
3.2	POLYCYCLISCHE AROMATISCHE KOHLENWASSERSTOFFE UND HETEROCYCLEN	24
3.2.1	POLYCYCLISCHE AROMATISCHE KOHLENWASSERSTOFFE (PAH)	24
3.2.2	POLYAROMATISCHE SCHWEFELHETEROCYCLEN (PASH)	25
3.2.3	POLYAROMATISCHE STICKSTOFFHETEROCYCLEN (PANH)	26
4	MATERIAL UND METHODEN	28
4.1	MIKROVERBRENNUNGSAPPARATUR	28
4.1.1	GERÄTEPARAMETER DER MIKROVERBRENNUNGSAPPARATUR	28
4.1.2	DURCHFÜHRUNG DER VERBRENNUNGSVERSUCHE	28
4.1.3	AUFARBEITUNG DER PROBEN AUS DER MIKROVERBRENNUNG	30
4.1.4	BESTIMMUNG DES MAXIMALEN ÄQUIVALENZVERHÄLTNISSES	30
4.2	VERSUCHE IM PILOTMAßSTAB	31
4.2.1	GERÄTEPARAMETER DER VERBRENNUNGSAPPARATUR IM PILOTMAßSTAB	31
4.2.2	PROBENAHME UND PROBENAUFARBEITUNG	33
4.3	ORGANISCHE ANALYTIK	34
4.3.1	GASCHROMATOGRAPHISCHE METHODEN	34
4.3.2	QUANTITATIVE UNTERSUCHUNGEN MIT HPLC	38
4.4	SUMMENPARAMETER	39
4.4.1	FESTSTOFF TOC	39
4.4.2	BESTIMMUNG DES CYANID – GEHALTES	40
4.5	SONSTIGE ANALYTISCHE VERFAHREN	40
4.5.1	ANIONENCHROMATOGRAPHIE	40
4.6	ENTSORGUNG UND RECYCLING DER LABORABFÄLLE	41

5	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	42
5.1	CHARAKTERISIERUNG DER VERBRENNUNGSAPPARATUR	42
5.1.1	TEMPERATURVERLAUF IM OFEN	42
5.1.2	BESTIMMUNG DER ABBRANDRATE UND DES GER BEI MIKROVERBRENNUNGEN	43
5.1.3	BEDEUTUNG DER TEMPERATUR BEI MIKROVERBRENNUNGEN	48
5.1.4	OPTIMIERUNG DER PROBENAHME BEI DEN MIKROVERBRENNUNGSVERSUCHEN	55
5.1.5	ÜBERPRÜFUNG DER REPRODUZIERBARKEIT	59
5.2	ERGEBNISSE DER BRANDGASUNTERSUCHUNGEN	60
5.2.1	PYROLYSE- UND BRANDFOLGEPRODUKTE VON PYRAMIN DF	60
5.2.2	PYROLYSE- UND BRANDFOLGEPRODUKTE VON DIURON	74
5.2.3	BRANDFOLGEPRODUKTE DER SONSTIGEN PSM	83
5.2.4	VERGLEICH DER PAH-BILDUNG DER UNTERSUCHTEN PFLANZENSCHUTZMITTEL	95
5.2.5	PROBLEMATIK DES UP-SCALING	96
6	ZUSAMMENFASSUNG	99
7	LITERATUR	101
8	ANHANG	109
8.1	LISTE DER IDENTIFIZIERTEN VERBINDUNGEN	109
8.2	QUANTITATIVE ERGEBNISSE	114
8.2.1	WIEDERHOLUNGSVERSUCHE MIT CORBEL	114
8.2.2	MIKROVERBRENNUNGEN MIT PYRAMIN DF	115
8.2.3	MIKROVERBRENNUNGEN MIT DIURON	119
8.2.4	MIKROVERBRENNUNGEN SONSTIGER PSM	126
8.2.5	BRANDVERSUCHE IN DER BRANDKAMMER	133
8.2.6	MASSENSPEKTREN DER NICHT IDENTIFIZIERTEN SUBSTANZEN	134

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

BBA	Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft
BG	Bestimmungsgrenze
CAS	Chemical Abstracts Service
EI	Elektronenstoßionisation
g	Gramm
GC	Gaschromatographie
GER	global equivalence ratio, Äquivalenzverhältnis
GER _{max}	maximales Äquivalenzverhältnis
IdF	Institut der Feuerwehren Sachsen-Anhalt
IR	Infrarot
L	Liter
M	Mol
n.a.	nicht analysiert
ng	Nanogramm
n.n.	nicht nachweisbar
p. a.	pro analysi
PAH	polyaromatische Kohlenwasserstoffe
PANH	polyaromatische Stickstoffheterocyclen
PASH	polyaromatische Schwefelheterocyclen
PflSchG	Pflanzenschutzgesetz
SIM	Selected Ion Monitoring
Sdp.	Siedepunkt
t	Tonnen
TCN	1,2,3,4-Tetrachlornaphthalin
VCI	Verband der chemischen Industrie
z	Ladung
μ	Mikro
Φ	Äquivalenzverhältnis

Im Duden aufgeführte Abkürzungen sind hier nicht explizit erwähnt.

1 Einleitung und Zielsetzung

1.1 Einleitung

Unfallbrände stellen für den Menschen durch Hitzeentwicklung und Rauch eine offenkundige Gefahr dar. Weniger offenkundig, aber nicht weniger gefährlich, ist die Bedrohung durch nicht sichtbare Stoffe, die im Brandrauch enthalten sind. Hier finden sich eine Vielzahl organischer und anorganischer Substanzen, die akute oder subakute Toxizität aufweisen. Durch Transportvorgänge in der Atmosphäre oder zusammen mit dem Löschwasser in Gewässern, werden diese Brandgase in der Ökosphäre verteilt (Meharg 1994). Brände in Pflanzenschutzmittellagern stellen aufgrund der eingelagerten Chemikalien eine besondere Gefährdung dar. Der Brand von Sandoz 1986 hat gezeigt, daß die Auswirkungen auf das Ökosystem nicht lokal beschränkt bleiben müssen und die Beeinträchtigungen jahrelang vorhalten können (Capel 1988). Zur Vermeidung solcher Störfälle in Pflanzenschutzmittellagern sind in den letzten Jahren eine Vielzahl von technischen Innovationen durchgeführt worden, die auch Einzug in die Gesetzgebung gefunden haben (Mingenbach 1991). Durch die Koordination brandschutztechnischer Maßnahmen wie Brandmeldeanlagen, Löschanlagen, Löschwasserrückhaltung, kleine Brandabschnitte und durch organisatorische Maßnahmen kann das Risiko eines Störfalles minimiert werden (Papenhäuser 1989). Aufgrund derartiger Vorkehrungen gehören Großbrände in Pflanzenschutzmittellagern zu den seltenen Ereignissen (Cabelka 1993).

Die Entwicklung innovativer Brandschutzmaßnahmen erfordert die Kenntnis stoffspezifischer Parameter, wie die Abbrandrate oder die Energiefreisetzungsrate. Diese Parameter sind auch im Labormaßstab experimentell hinreichend genau zu bestimmen. Zum Schutz der Feuerwehreinsatzkräfte und der Bevölkerung vor der Einwirkung toxischer Schadstoffwolken sind weitergehende Angaben, wie z. B. Art und Menge der zu erwartenden Schadstoffe von Interesse.

Die Ermittlung solcher Kenndaten erfolgt durch Verbrennungen im Labormaßstab, da Versuche im halbtechnischen Maßstab eine Vielzahl von Problemen mitbringen:

- Die Probenahme wird mit steigender Brandlast zunehmend schwieriger. Eine Umrechnung auf die eingesetzte Pflanzenschutzmittelmenge würde eine vollständige Beprobung der Brandgase erfordern, da eine isokinetische Probenahme aufgrund der wechselnden Strömungsverhältnisse schwer möglich ist.

- Die technischen Anforderungen an die Rauchgasreinigung und die umweltgerechte Entsorgung der Brandrückstände führen zu hohen Kosten.
- Die Gefahr besteht, daß der Brand außer Kontrolle gerät.

Der Vorteil bei Brandsimulation durch Mikroverbrennung zur Ermittlung des Schadstoffprofils besteht in den geringen Kosten, die viele Versuche unter Variation der Randparameter ermöglichen. Die Übertragbarkeit dieser Ergebnisse auf Realbrände wird in der Literatur kritisch diskutiert (Grand 1985, Merz 1986, Stamm 1993).

1.2 Ziel der Untersuchungen

Im Rahmen des vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten Projektes „Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Optimierung von Nachweismethoden und Schutzkonzepten für Brandstörfälle in Chemikalienlagern (II)“ sind ausgewählte Pflanzenschutzmittel auf deren Schadstoffprofil im Brandfall hin zu untersuchen. Um eine Anbindung der Ergebnisse an das Projekt zu gewährleisten, kommt der Auswahl bestimmter Randparameter bei den Laborexperimenten eine besondere Bedeutung zu. In der Literatur wird für die Brandsimulation durch Mikroverbrennung fast ausschließlich die Temperatur als beeinflussbarer Parameter variiert (Lahaniatis 1985, Merz 1986, Lahaniatis 1988, Gomez 1988, Klusmeier 1989a, Klusmeier 1989b und Sklorz 1998). Die Temperatur in einem Realbrand ist eine resultierende Größe, die von vielen Faktoren (Abbrandrate, Energiefreisetzungsrate, Ventilation und geometrischen Faktoren) abhängig ist. Es gibt nur wenige kritische Überlegungen, ob in Laborversuchen wirklich die Temperatur der bestimmende Parameter für die Schadstoffbildung ist (Sistovaris 1989). So beschreibt Markert (1996) eine starke lineare Abhängigkeit der HCl-Bildung von der eingestellten Flußrate der Verbrennungsluft bei der Verbrennung von 4-Chlor-3-Nitrobenzoesäure im DIN-Ofen bei konstanter Temperatur.

Um die Übertragbarkeit der Ergebnisse aus Mikroverbrennungen zu ermöglichen, muß insbesondere auch die Ventilation in Bezug auf die Abbrandrate bestimmt und variiert werden. Die Ermittlung der Abbrandrate in Mikroverbrennungsapparaturen ist in der Literatur nicht beschrieben. Hierfür soll eine geeignete Methode vorgestellt werden und im Anschluß das Schadstoffbildungspotential unter Berücksichtigung der Temperatur und der Ventilation für ausgewählte Pflanzenschutzmittel bestimmt und diskutiert werden.

2 Chemie des Brandes

2.1 Physikalisch-chemische Grundlagen des Brandes

Bei Verbrennungsprozessen handelt es sich um schnell ablaufende, exotherme Reaktionen eines Stoffes mit einem Oxidationsmittel. Ein Charakteristikum des Brandes ist die freiwerdende Energie in Form von Licht und Wärme. In Abbildung 1 sind die an einer brennenden Oberfläche ablaufenden Massen- und Wärmeübergänge aufgezeigt.

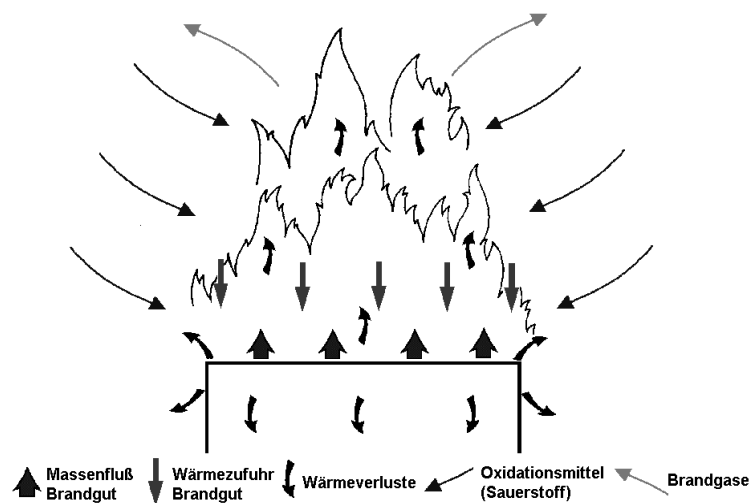
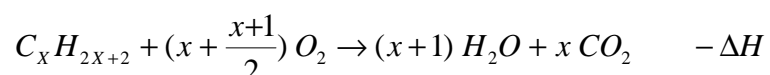


Abbildung 1: Schematische Darstellung der in einem Feuer ablaufenden Prozesse (Drysdale 1985)

Um eine Verbrennung zu starten, muß einmalig Aktivierungsenergie z. B. durch eine Zündquelle zugeführt werden. Bei der Verbrennung bewirkt die freiwerdende Energie aus der Reaktionszone die Pyrolyse und Verdampfung des Brandgutes. Die Wärmemenge, die in dieser Phase nicht auf das Brandgut zurückgestrahlt wird, hängt stark von geometrischen Faktoren ab. Bei der pyrolytischen Zersetzung wird die Struktur des Brandstoffes aufgebrochen und es entstehen Produkte mit kleineren Molekülen. Diese Moleküle werden ggf. in der Gasphase mit Luft-sauerstoff oxidiert. Bei der vollständigen Oxidation von Kohlenwasserstoffen entstehen lediglich Kohlendioxid und Wasser als Verbrennungsprodukte:



Die bei dieser Reaktion freiwerdende Energie kann auf das Brandgut zurückstrahlen, erneut pyrolytische Reaktionen auslösen und weiteres Brandgut in die Gasphase verdampfen. Auch in der Gasphase können bei ausreichender Energie weitere pyrolytische Crackreaktionen ausgelöst werden.

Der Brandverlauf lässt sich in die drei Phasen Entstehungsbrand, voll entwickelter Brand und abklingender Brand einteilen (Abbildung 2). Steigt die Temperatur während der Entstehungsphase auf über 500 °C, so tritt der sogenannte Feuerübersprung („flash over“) auf (Rempe 1985). Die Temperatur steigt in kürzester Zeit auf ca. 1000 °C an. Die Abbrandrate bei einem vollentwickelten Raumbrand kann entweder durch den zur Verfügung stehenden Sauerstoff limitiert (ventilationsgesteuerter Brand) oder von der Oberfläche des Brandgutes begrenzt werden (brandoberflächengesteuerter Brand) (Seeger 1987). In der Endphase des Brandes sinkt die Temperatur und das Feuer brennt langsam aus.

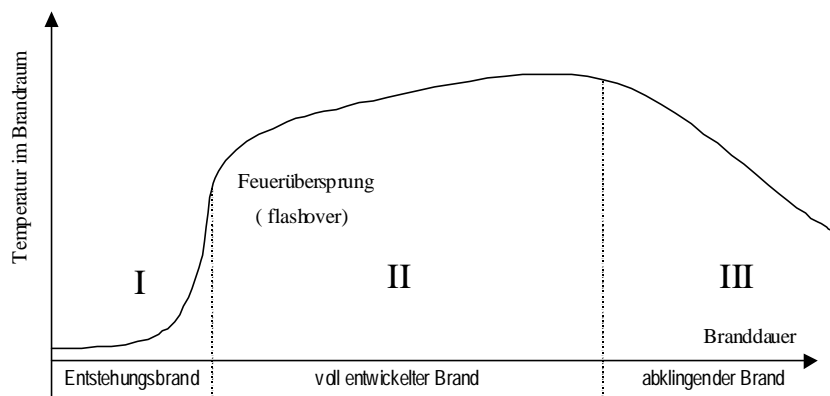


Abbildung 2: Phasen des Brandverlaufes (Rempe 1985)

Nach dem technischen Bericht der International Organisation for Standardisation (ISO) können sechs verschiedene Brandphasen unterschieden werden:

Tabelle 1 : Definition von Brandphasen (ISO 9122-T1-T6)

Kennzeichnung

Schwelbrand (selbst unterhaltend)
flammenlose, oxidative Zersetzung
flammenlose, nicht oxidative Zersetzung
sich entwickelnder Brand
voll entwickelter Brand (mäßig ventiliert)
voll entwickelter Brand (gut ventiliert)

2.2 Bildung von Brandprodukten

Neben den thermischen Auswirkungen eines Brandunglückes können auch Gefahren durch feste, flüssige oder gasförmige Brandprodukte auftreten. Die akute Gefährdung geht primär von den gasförmigen Substanzen aus, da diese unmittelbar über die Atmung aufgenommen oder über die Haut resorbiert werden können. Untersuchungen der Universität Maryland belegen, daß gasförmige Brandprodukte wie Kohlenmonoxid die Haupttodesursache bei Brandunglücken sind (Abbildung 3).

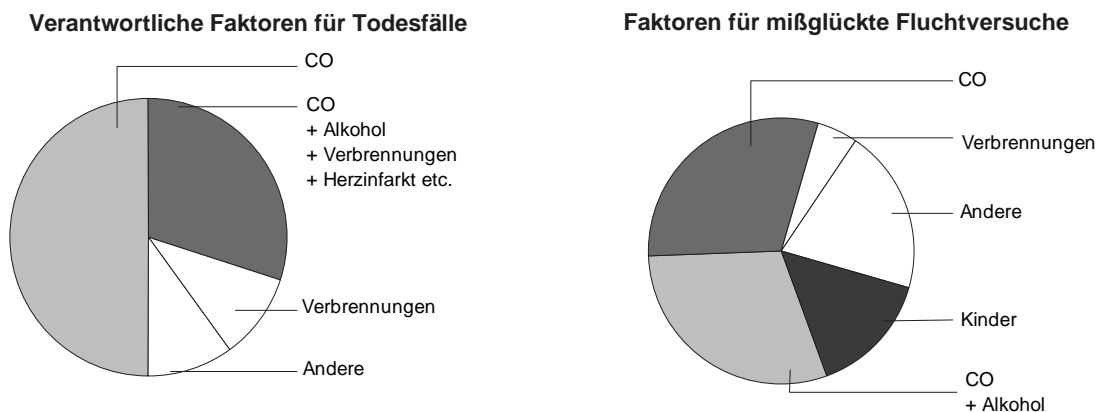


Abbildung 3: Ursachen für Todesfälle oder mißglückte Fluchtversuche bei Brandunfällen (Sasse 1988)

Betrachtet man lediglich die akute Toxizität, so sind laut statistischen Untersuchungen 80 % der Todesfälle bei Unfallbränden direkt oder indirekt auf Kohlenmonoxidvergiftungen zurückzuführen (Engler 1990). Als weitere Substanzklasse mit hohem Gefährdungspotential sind korrosive Substanzen, wie z. B. HCl oder HCN, von Bedeutung. Neben den Gesundheitsgefahren durch Verätzungen führen Säuren in erheblichem Maße zu Sach- und Gebäudeschäden (VdS 1994).

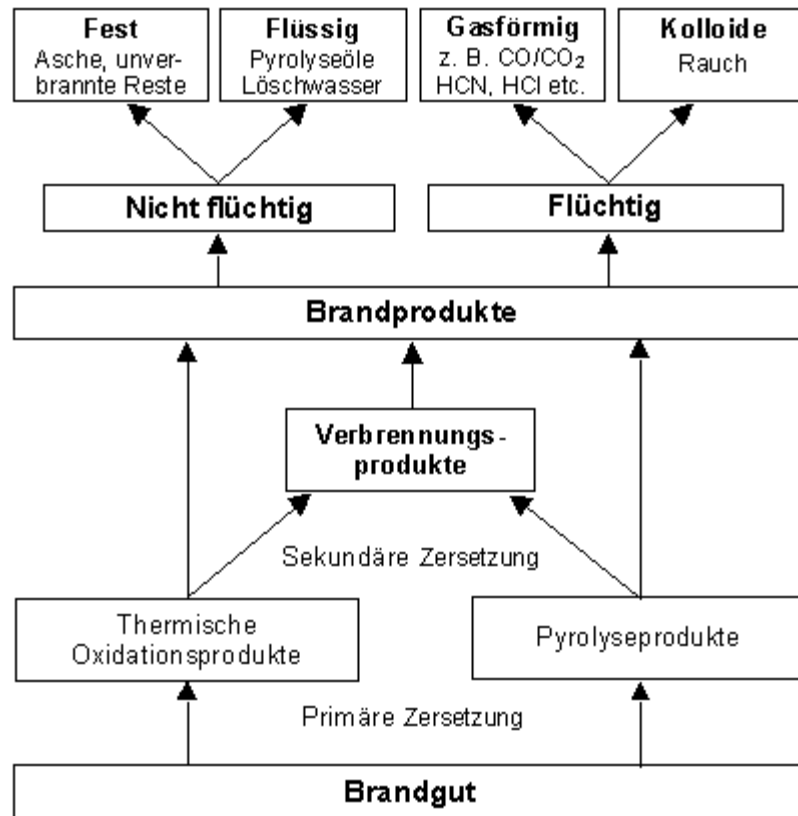


Abbildung 4: Systematik der Brandproduktbildung

Bei der Entstehung von Brandgasprodukten sind verschiedene Prozesse denkbar. Die Abbildung 4 gibt die Systematik der Brandproduktbildung wieder. In einer primären Zersetzungsreaktion wird das Brandgut durch Pyrolyse oder untergeordnet durch thermische, oxidative Prozesse in die Gasphase überführt. Die eigentliche Oxidationsreaktion findet erst in der Gasphase statt. Die Zusammenführung der Reaktionspartner stellt einen die Verbrennung limitierenden molekularen Prozeß dar. Der gasförmige Brandstoff strömt in der Regel aufwärts, wohingegen die Verbrennungsluft durch Konvektion von den Seiten zugeführt wird. An der Grenzfläche vermischen sich die beiden Reaktionspartner durch Turbulenzen und Diffusion. In der Flamme bzw. im Brand gibt es somit Zonen unterschiedlicher Sauerstoffkonzentration. Im Inneren der Flamme werden pyrolytische Prozesse überwiegen, in den Grenzschichten finden hingegen primär oxidative Prozesse statt. Dies spiegelt sich auch im Temperaturprofil der Flamme wider. Der äußere Bereich ist heißer, da die Oxidation erheblich mehr Wärme freisetzt.

2.2.1 Brandprodukte bei ausreichender Ventilation

Insbesondere bei technisch gesteuerten Verbrennungen werden die Randparameter so gewählt, daß die Energieausbeute maximal ist und pyrolytische Produkte vermieden werden. Hierfür ist eine ausreichende Ventilation erforderlich, ohne daß die kritische Massenstromdichte des Brandgutes in die Gasphase bzw. eine kritische Energiedichte unterschritten werden. Bei solchen Verbrennungen entstehen aus Kohlenwasserstoffen lediglich CO_2 und H_2O . Liegen im Brandgut Heteroatome vor, so werden diese zu ihren höchsten Oxidationsprodukten umgesetzt. Aus Schwefel entsteht SO_2 , aus Stickstoff N_2O_5 und aus Phosphor P_2O_5 . Verläuft die Oxidation nicht vollständig, entstehen Produkte mit einer höheren Oxidationsstufe als die der Ausgangsverbindung (Abbildung 5).

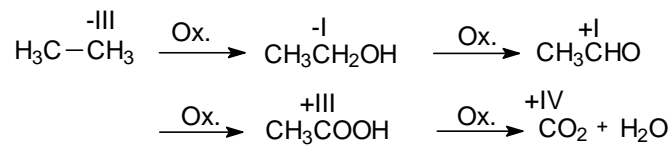


Abbildung 5: Sukzessive Oxidation von Kohlenwasserstoffen am Beispiel von Ethan

Oxidationsreaktionen bei Verbrennungen laufen radikalisch in der Gasphase ab. Charakteristisch für solche Radikalreaktionen ist eine sehr hohe Geschwindigkeit, wenn die Reaktion einmal gestartet ist. Verantwortlich hierfür ist die Ausbildung von Kettenreaktionen, die vergleichsweise niedrige energetische Anforderungen stellen. Somit sind organische Brandprodukte auch die Folge unvollständiger Verbrennungen. In der Regel entstehen Alkohole (insbesondere Phenol und Kresol), Aldehyde (Benzaldehyd), Ketone und Carbonsäuren. Die aromatischen Produkte sind aufgrund ihrer Stabilität bevorzugt. Bei den Aldehyden ist Acrolein aufgrund seiner hohen Toxizität von großer Bedeutung (LUA NRW 1997).

2.2.2 Pyrolytische Brandprodukte

Thermische Zersetzungsprodukte entstehen bei Sauerstoffmangel oder wenn die vorliegende Energie nicht zur Zündung des Gemisches ausreicht. Dementsprechend können die primären Pyrolyseprodukte von der Struktur der Ausgangsverbindungen abgeleitet werden.

Bei erhöhter Temperatur werden diese Fragmente weiter zerlegt. Es entstehen ungesättigte C_n Verbindungen ($n=1-3$). Aus diesen carbenoiden Bausteinen können sukzessive polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH) aufgebaut werden (Wenz 1983).

Die Bildung der PAH bei Bränden ist gut untersucht und auch der radikalische Mechanismus weitgehend aufgeklärt (Zander 1995, vgl. Abbildung 6).

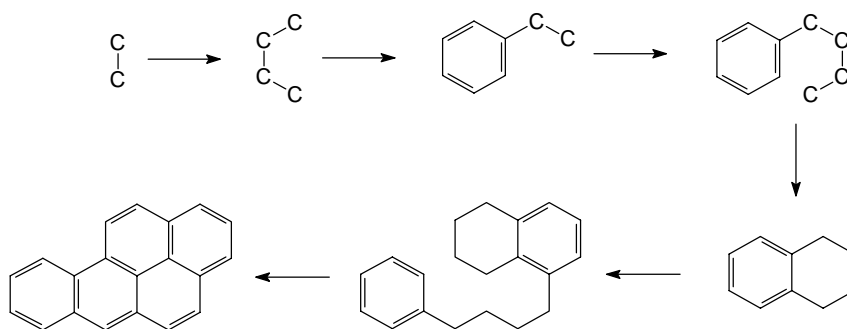


Abbildung 6: Mechanismus der pyrolytischen Bildung von Benzo[a]pyren (Zander 1995)

Neben der Bildung von PAH ist aber auf ähnlichem Reaktionsweg auch die Bildung von heterocyclischen polyaromatischen Kohlenwasserstoffen denkbar. Liegen in der Ausgangsverbindung schon Heterocyklen vor, so können diese in polyaromatische Strukturen eingebaut werden (Abbildung 7).

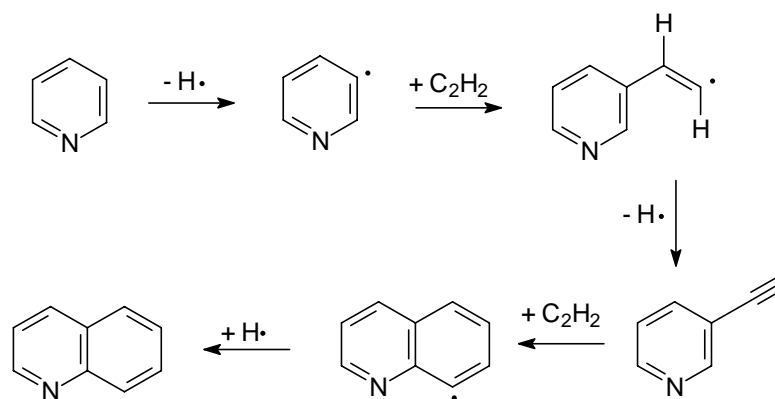


Abbildung 7: Mechanismus der pyrolytischen Bildung von Chinolin

Ausgehend von dieser Anellierung, kann im Brandgas auch die den PAH analoge Stoffgruppe der polyaromatischen Stickstoffheterocyclen¹ (PANH) entstehen. Aufgrund der fehlenden Symmetrie ist die Anzahl der möglichen Isomere höher als bei den analogen PAH (Abbildung 8):

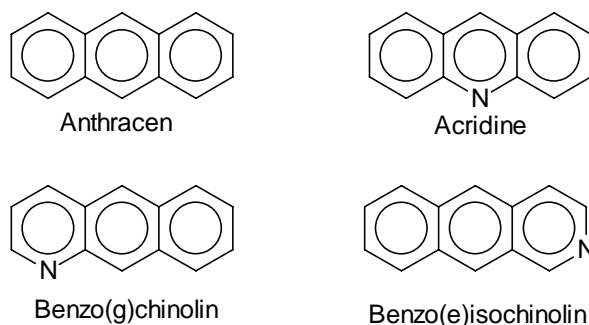


Abbildung 8: Struktur von Anthracen und den Aza-Aren-Analogen

Über ähnliche Mechanismen können im Brandfall auch polyaromatische Schwefelheterocyclen (PASH) gebildet werden.

2.3 Methodik der Brandgasuntersuchung

Zur Analytik von Brandgaskomponenten und zur Abschätzung der Toxizität ist eine Vielzahl von Apparaturen entwickelt und verwendet worden. Wie schon aufgezeigt wurde, stellt die Wechselwirkung von Chemikalien mit Feuer ein außerordentlich komplexes Geschehen dar, welches von vielen Randparametern abhängig ist. Von grundlegender Bedeutung ist dabei, welche Apparatur zur Brandsimulation verwendet wird.

Brandversuche werden mit unterschiedlichen Zielsetzungen und in verschiedenen Größenordnungen durchgeführt. Größere Versuchsmaßstäbe werden in erster Linie zur Ermittlung des Brandverhaltens (z. B. Abbrandgeschwindigkeit, Temperaturverlauf) und der Brandausbreitung bei unterschiedlichen Randbedingungen realitätsnah durchgeführt. Die Stoffe oder Stoffgemische werden hierbei in handelsüblichen Verpackungen oder in einer lagerüblichen Anordnung untersucht. Solche Experimente werden in Brandräumen (~ 25 m³) oder Brandhäusern durchgeführt (Hagen 1987).

¹ Die polyaromatischen Stickstoffheterocyclen werden in der Literatur auch als Aza-Arene bezeichnet (z. B. Grimmer 1985).

Bei spezifischen Versuchsanordnungen (z. B. Fahrzeugbrände in Tunnelanlagen (Wichmann 1994) oder Zimmer mit typischer Einrichtung (Morikawa 1986)) bestehen hinsichtlich Maßstab und Ventilationsbedingungen keine Unterschiede zu Ereignisbränden gleichen Typs. Auch Großbrandversuchsanlagen zeichnen sich durch eine hohe Realitätsnähe aus. Verschiedene Lageranordnungen (Regallager oder Blocklager) und Ventilationsbedingungen können hier simuliert werden. Die Brandproduktbildung entspricht dem Ereignisbrand. Bei solchen Versuchen ist der hohe finanzielle und experimentelle Aufwand von Nachteil. In Abbildung 9 ist eine solche Großbrandversuchsanlage dargestellt.

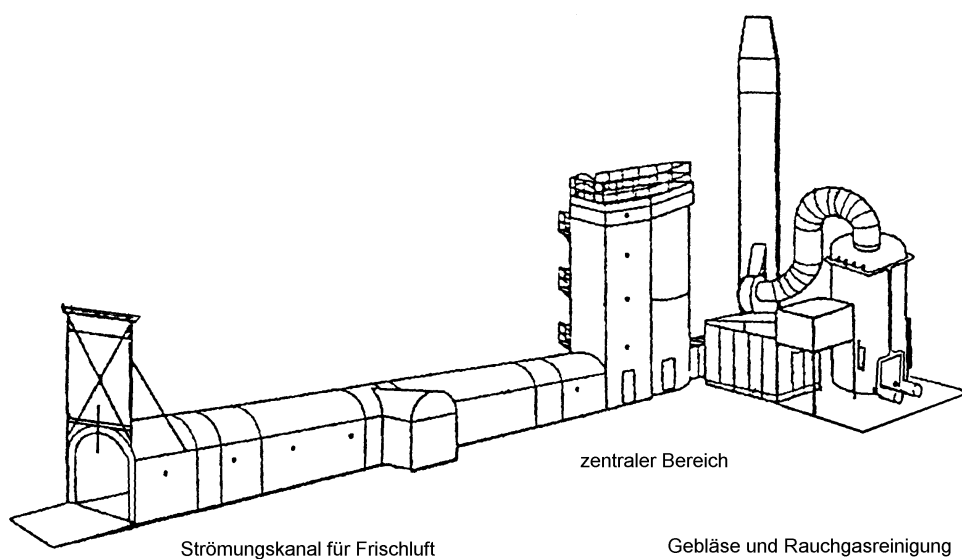


Abbildung 9: Großbrandversuchsanlage des „Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques" (Cwiklinski 1992)

Das Ziel bei Brandversuchen im Labormaßstab ist die Erzeugung von Brandgasen für chemisch-analytische Zwecke oder toxikologische Untersuchungen. Hier werden lediglich sehr geringe Brandstoffmengen eingesetzt (einige Milligramm bis wenige Gramm). Der Vorteil der Mikroverbrennungsapparaturen gegenüber den Großbrandversuchen ist der geringe finanzielle und experimentelle Aufwand. In solchen Apparaturen läßt sich eine Vielzahl von Experimenten mit kurzer Vorbereitungszeit durchführen. Die Brandbedingungen lassen sich genau einstellen und die Parameter bleiben während der Versuchsdurchführung konstant, wohingegen bei realen Bränden bzw. bei Großbrandsimulationen die Randparameter häufig räumlichen und zeitlichen Schwankungen unterliegen. In der Literatur ist eine

große Zahl von Laborapparaturen vorgestellt. Die einstellbaren Randparameter sind primär die Temperatur (eingestrahle Wärmemenge), die eingewogene Brandstoffmenge und die Ventilation.

Zwei Verbrennungsapparaturen, die häufig angewandt werden, sollen an dieser Stelle vorgestellt werden.

Laborapparatur nach DIN 53 436 (DIN-Ofen)

Die Apparatur nach DIN 53 436 besteht aus einem waagrecht angeordneten Quarzrohr, über das ein Ofen mit konstanter Geschwindigkeit (10 mm/min) hinweg bewegt wird. Dieser Ofen bedeckt 10 % des Rohres (Abbildung 10).

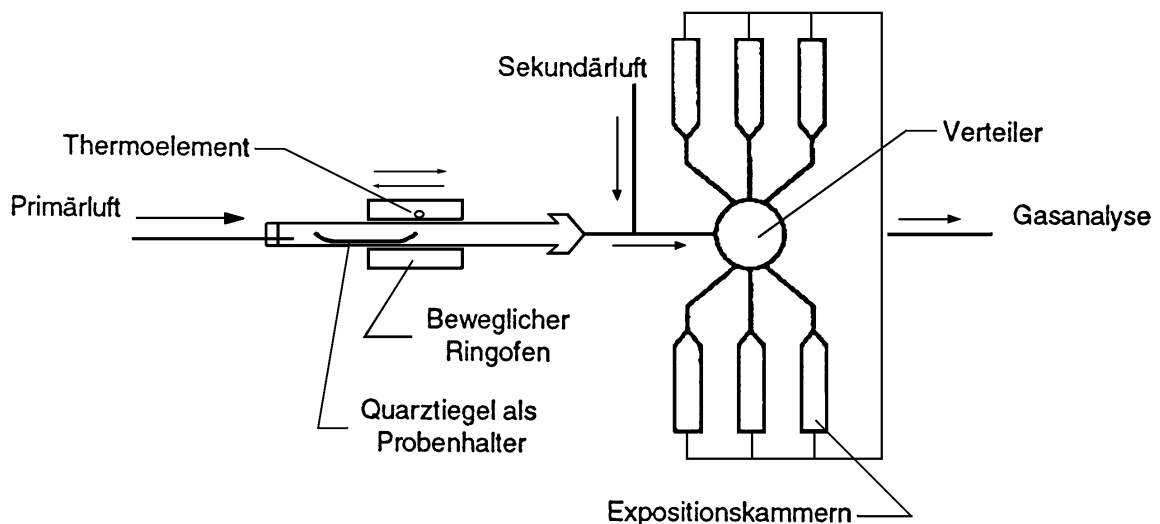


Abbildung 10: Laborapparatur nach DIN 53436

Innerhalb des Ofens können mehrere Schiffchen mit Brandgut hintereinander platziert werden, um höhere Einwaagen zu realisieren. Die entstehenden Brandgase können entweder einer Expositions-kammer zugeführt werden, in der mit Hilfe von Versuchstieren die toxische Wirkung der Gase ermittelt wird, oder die Brandgase können für analytische Belange gesammelt werden. Die Apparatur ermöglicht es, den Abbrandvorgang zu beobachten und festzustellen, ob das Brandgut zündet. Als nachteilig wird die Kondensation der Brandgase in kalten Bereichen des Ofens beschrieben (Markert 1996).

Laborapparatur des VCI

Der Verband der chemischen Industrie hat eine Verbrennungsapparatur für chemisch-analytische Untersuchungen konzipiert (Abbildung 11). Diese Versuchseinrichtung ermöglicht es, Substanzen unter definierten Bedingungen bezüglich Temperatur, Verweilzeit und Sauerstoffangebot zu verbrennen. Ein weiterer Vorteil der VCI-Apparatur ist, daß Verluste der Brandgaskomponenten durch Kondensation weitgehend vermieden werden. Die gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse aus der VCI-Apparatur wurde durch einen Ringversuch belegt (Merz 1986).

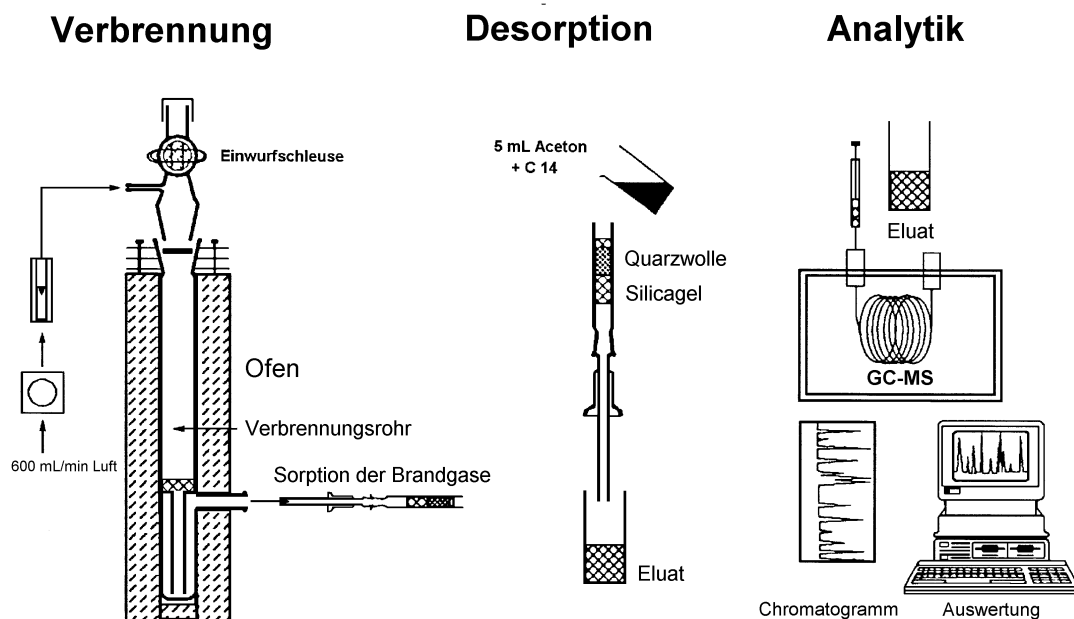


Abbildung 11: Laborapparatur des VCI (Merz 1986)

Ein Nachteil der vorgestellten Mikroverbrennungsapparaturen ist, daß die Abbrandrate nicht ermittelt werden kann. Bei Versuchen in größeren Maßstäben stellt sich im Laufe der Verbrennung eine konstante Abbrandrate ein, welche über Brandgutwaagen ermittelt werden kann. Diese Abbrandrate spiegelt sowohl stoffspezifische als auch versuchsspezifische Parameter (eingestrahelte Wärmemenge, Geometrie) wider und kann daher nicht von Großbrandversuchen auf Mikroverbrennungen übertragen werden. Aufgrund der sehr geringen Einwaagen stellt sich bei Laborversuchen keine konstante Abbrandrate ein. In Mikroverbrennungsapparaturen läßt sich somit nicht ermitteln, ob die Verbrennung unter Sauerstoffüberschuß oder Sauerstoffmangel durchgeführt wird. Zur Bestimmung die-

ser entscheidenden Kenngröße muß zum einen der in der Gasphase zur Oxidation zur Verfügung stehende Brandstoff und zum anderen der angebotene Sauerstoff ermittelt werden.

Brabauskas (1991) berichtet, daß die Kohlenmonoxidbildungsrate bei höheren Abbrandraten unabhängig von der Natur des Brandgutes ist. Statt dessen findet man eine lineare Abhängigkeit vom „globalen Äquivalenzverhältnis“ (ϕ oder GER²).

Diese Kenngröße ist definiert als:

$$\phi = \frac{\frac{\dot{m}_B}{\dot{m}_L}}{\left(\frac{\dot{m}_B}{\dot{m}_L} \right)_{st\ddot{o}ch.}}$$

Die Größe gibt an, ob ein Brand unter sauerstoffarmen oder sauerstoffreichen Bedingungen abläuft. Der Zähler beschreibt das Verhältnis der Massenströme der Substanzen aus dem Brandgut (\dot{m}_B entspricht der Abbrandrate) zu dem zur Verfügung stehenden Sauerstoff (\dot{m}_L entspricht der Ventilation). Der Nenner normiert diese Größe auf den stöchiometrischen Fall. Werte für $\phi > 1$ zeigen, daß für die Verbrennung ein Mangel an Sauerstoff vorliegt, so daß im Brandgas unverbrannte, pyrolytische Produkte zu erwarten sind. Ist $\phi < 1$, so liegen sauerstoffreiche Bedingungen vor, die zu einer weitgehend vollständigen Verbrennung führen.

Für den Bereich $0,6 < \phi < 1,4$ konnte Brabauskas zeigen, daß eine lineare Abhängigkeit zwischen dem GER und der Kohlenmonoxidrate besteht. Steigt das Äquivalenzverhältnis weiter an, erhöht sich die Ausbeute im wesentlichen nicht mehr darüber hinaus.

Die Modellierung realer Brandszenarien über das Äquivalenzverhältnis ist für CO, CO₂, H₂O und CH₄ von Tsuchiya (1995), für CO, CO₂, H₂O, CH₄ und H₂ von Pitts (1994) und für CO, CO₂ und HCl von Brabauskas (1995) in der Literatur beschrieben.

² GER ist die Abkürzung für „**g**lobal **e**quivalence **r**atio“.

3 Charakterisierung der untersuchten Substanzgruppen

3.1 Untersuchte Pflanzenschutzmittelformulierungen

Die Pflanzenschutzmittel, die im Rahmen dieser Arbeit hinsichtlich ihres Brandverhaltens und Schadstoffpotentials untersucht wurden, wurden nach verschiedenen Gesichtspunkten ausgewählt. Zum einen wurde in Zusammenarbeit mit den am Projekt beteiligten Herstellern (BASF AG und Bayer AG) und den Beratern (TÜV Hannover) versucht, Stoffe auszuwählen, die in nationalen Pflanzenschutzmittellagern von Bedeutung sind. Zum anderen sollten Vertreter unterschiedlicher chemischer Stoffklassen untersucht werden.

Die Versuche wurden mit insgesamt neun verschiedenen von der Industrie zur Verfügung gestellten Formulierungen durchgeführt. Die genauen Zusammensetzungen der Formulierungen unterliegen der Vertraulichkeit. Die Wirkstoffgehalte wurden durch eigene Untersuchungen verifiziert und sind auch auf der Verpackung angegeben. Die Formulierhilfen sind herstellerspezifisch und werden nur insoweit angegeben, wie dies zur Erklärung des Abbrandverlaufes oder des Produktspektrums von Bedeutung ist.

Die Art und Menge der in der Bundesrepublik abgegebenen und der exportierten Wirkstoffe in Pflanzenschutzmitteln unterliegen in Deutschland nach § 19 des Pflanzenschutzgesetzes (PflSchG) vom 15. September 1986 (BGBl. I S. 1505) der Meldepflicht. Die im Rahmen der Meldepflicht mitgeteilten Einzelangaben unterliegen als Betriebs- und Geschäftsgeheimnisse grundsätzlich der Vertraulichkeit (Breuer 1986). Daher werden von der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft (BBA) die abgegebenen und ausgeführten Mengen einzelner Wirkstoffe getrennt nach Wirkungsbereichen sehr differenziert zu chemischen Gruppen zusammengefaßt. Um die quantitative Relevanz einzelner Wirkstoffe aufzuzeigen, wird im folgenden die abgegebene Menge der zugeordneten chemischen Gruppe angegeben. Das Zahlenmaterial ist dem Bericht der BBA 1995 entnommen (BBA 1995).

Goltix® WG - Metamitron

Das Pflanzenschutzmittel Goltix WG der Bayer AG mit dem Wirkstoff Metamitron (Abbildung 12) ist ein selektives Boden- und Blattherbizid zur Voraufbaubehandlung. Der Wirkstoff wird über das Xylem der Pflanze transportiert und hemmt die Photosynthese. Das bevorzugte Anwendungsgebiet ist die Unkrautbekämpfung beim Zuckerrübenanbau (Perkow 1993).

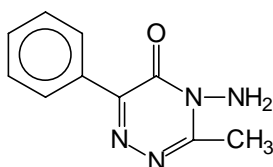


Abbildung 12: Strukturformel von Metamitron
(4-Amino-3-methyl-6-phenyl-1,2,4-triazin-5(4H)-on)

Metamitron gehört zu der Gruppe der Triazin - Herbizide und wurde von der BBA als „sonstige heterocyclische Verbindung mit höchstens drei N-Atomen im Ring“ klassifiziert. Die im Geltungsbereich des PflSchG abgegebene Menge nimmt seit 1987 kontinuierlich ab³ (1987: 1.949 t, 1994: 1.809 t). Dies spiegelt den Rückgang der Gesamtmenge an Herbiziden wider (1987: 21.520 t, 1994: 14.824 t). Die Absatzminderung auf dem inländischen Markt konnte aber durch Exporte überkompensiert werden (1987: 12.304 t, 1994: 13.018 t).

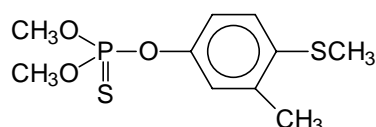
Tabelle 2 : Chemische und physikalische Eigenschaften des Wirkstoffes Metamitron in Goltix WG (Perkow 1992)

Summenformel	C ₁₂ H ₁₀ N ₄ O
Wirkstoffgehalt	70 %
CAS-Nummer	41394-05-2
physik. Beschaffenheit	Hellgelbe Kristalle
Schmelzpunkt	166,6 °C
Siedepunkt	Nicht unzersetzt destillierbar
Wasserlöslichkeit	1,7 g/L bei 20 °C
Giftklasse	Keine Einstufung in Deutschland

³ Die angegebenen Zahlen beziehen sich auch im folgenden für den Zeitraum 1987 bis 1990 auf die alten Bundesländer. Ab 1991 ist zusätzlich das Gebiet der ehemaligen DDR berücksichtigt.

Lebaycid® - Fenthion

Das Insektizid Lebaycid enthält den Wirkstoff Fenthion und wird von der Bayer AG vertrieben. Fenthion gehört in die Gruppe der Thiophosphorsäureester und ist ein systemisch wirkendes Kontaktinsektizid mit Cholinesterase-Hemmung⁴, welches bevorzugt gegen saugende und beißende Insekten eingesetzt wird (Perkow 1992). Lebaycid ist im Handel als Xylol - Lösung erhältlich.

**Abbildung 13: Strukturformel von Fenthion**

(O,O-Dimethyl-O-[3-methyl-4-(methylthio)phenyl]-phosphorothioat)

Die cyclischen Thiophosphor- und -phosphonsäureester waren 1987 unter den Insektiziden mit 26,4 % (6.660 t) die mengenmäßig bedeutendste Einzelgruppe. Ihr Anteil ist bis 1994 auf 11,4 % gefallen (2.184 t). Im gleichen Zeitraum ist die exportierte Menge der chlorierten Verbindungen von 26,5 % auf 30,2 % (5.769 t) angestiegen. Die Gesamtmenge der erfaßten Insektizide nahm von 1987 (25.189 t) bis 1994 (19.111 t) ab.

Tabelle 3 : Chemische und physikalische Eigenschaften des Wirkstoffes Fenthion in Lebaycid (Perkow 1992)

Summenformel	C ₁₀ H ₁₅ O ₃ PS ₂
Wirkstoffgehalt	525 g/L (50 %)
CAS-Nummer	55-38-9
physik. Beschaffenheit	Farblose, ölige Flüssigkeit
Schmelzpunkt	7,5 °C
Siedepunkt	87 °C bei 1,4 Pa
Wasserlöslichkeit	4,2 mg/L bei 20 °C
Giftklasse	Xn (gesundheitsschädlich)

⁴ Cholinesterase-Hemmer verhindern die enzymatische Spaltung von Acetylcholin, das bei der synaptischen Reizweiterleitung von Nervenimpulsen eine Rolle spielt.

Perfekthion – Dimethoat

Das systemische Insektizid und Akarizid Perfekthion der BASF AG enthält als Wirkstoff den Dithiophosphorsäureester Dimethoat (Abbildung 14). Die Fraß- und Berührungsgiftwirkung beruht auf der Hemmung der Cholinesterase. Es wird gegen beißende und saugende Insekten und gegen Spinnmilben eingesetzt (Perkow 1992). Dimethoat ist eine farblose, übelriechende Substanz, die rasch im basischen Milieu hydrolysiert. Oberhalb von 60 °C ist Dimethoat thermisch nicht stabil. Die technische Formulierung enthält ~50 % Cyclohexanon als Lösungsmittel.

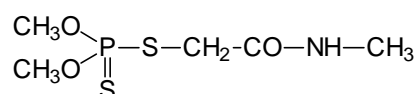


Abbildung 14: Strukturformel von Dimethoat

(O,O-Dimethyl-S-methylcarbamoylmethylphosphordithioat)

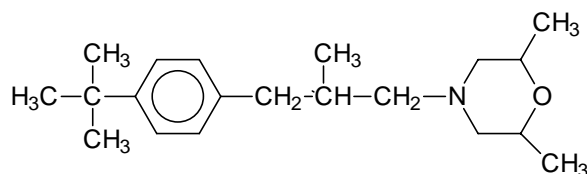
Der Anteil der Dithiophosphor- und phosphonsäureester an der Gesamtmenge abgesetzter oder exportierter Insektizide stieg von 8,0 % 1987 (2018 t) auf 15,1 % 1994 (2884 t). Neben den chlorierten Verbindungen (Kohlenwasserstoffe, Diene, Alkohole, Ester und Ether) gehören die Vertreter dieser Gruppe zu den mengenmäßig bedeutendsten Insektiziden. Obwohl die Gesamtmenge der abgegebenen Insektizide von 1984 auf 1994 um 24 % abgenommen hat, konnte die absolute Menge der Dithiophosphor- und Dithiophosphonsäureester ausgebaut werden.

Tabelle 4 : Chemische und physikalische Eigenschaften des Wirkstoffes Dimethoat in Perfekthion (Perkow 1992)

Summenformel	C ₅ H ₁₂ NO ₃ PS ₂
Wirkstoffgehalt	400 g/L (37,4 %)
CAS-Nummer	60-51-5
physik. Beschaffenheit	Fest, farblos (rein)
Schmelzpunkt	51 °C
Siedepunkt	117 °C bei 10 Pa
Wasserlöslichkeit	25 g/L bei 21 °C
Giftklasse	Xn (gesundheitsschädlich)

Corbel – Fenpropimorph

Das synthetische Fungizid Corbel mit dem Wirkstoff Fenpropimorph hat eine prophylaktische und eradikative Wirkung, die mehrere Wochen vorhält. Die Aufnahme erfolgt über die Wurzeln und die Blätter der Pflanze. Corbel wird gegen Mehltau, Gelbrost, Braunrost und Rhynchosporium-Blattfleckenkrankheit in Getreide eingesetzt (Perkow 1993). Die technische Formulierung enthält 13 % Cyclohexanon.



**Abbildung 15: Strukturformel von Fenpropimorph
(cis-4-[3-(p-tert-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-2,6-dimethylmorpholin)**

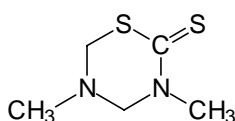
Das Morpholinderivat Fenpropimorph wird von der BBA in die Gruppe der „6-Ring Heterocyclen mit gleichen oder verschiedenen Heteroatomen“ eingruppiert. Die Bedeutung der Fungizide dieser Gruppe ist von 1984 (3.049 t) bis 1990 (5.555 t \pm 18,8 %) stetig gestiegen. Seit 1991 ist eine drastische Abnahme der abgesetzten oder exportierten Menge an Pflanzenschutzmitteln dieser Gruppe zu beobachten (1994 nur noch 2.839 t \pm 9,9 %). Im gleichen Zeitraum nahm der Marktanteil der anorganischen Fungizide um 48,0 % zu.

Tabelle 5 : Chemische und physikalische Eigenschaften des Wirkstoffes Fenpropimorph in Corbel (Perkow 1992)

Summenformel	C ₂₀ H ₃₃ NO
Wirkstoffgehalt	80 %
CAS-Nummer	67546-91-4
physik. Beschaffenheit	Farblose Flüssigkeit
Schmelzpunkt	Ca. – 16 °C
Siedepunkt	120 °C bei 6,7 Pa
Wasserlöslichkeit	4,3 mg/L
Giftklasse	Xn (gesundheitsschädlich)

Basamid - Dazomet

Das von der BASF AG hergestellte Fungizid und Nematizid Basamid enthält die Wirksubstanz Dazomet. Das Thiadiazinin ist wenig stabil. Seine Wirkung beruht auf dem Zerfall zum biologisch wirksamen Methylisothiocyanat. Es wird im Gemüse- und Zierpflanzenbau entweder als Fungizid gegen Krankheitserreger und Pilze oder als Nematizid gegen wandernde und gallenbildende Wurzelnematoden eingesetzt. Es ist auch eine herbizide Wirkung dokumentiert (Perkow 1993).



**Abbildung 16: Strukturformel von Dazomet
(3,5-Dimethyl-1,3,5-thiadiazinin-2-thion)**

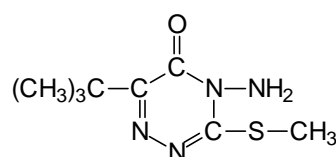
Dazomet gehört in die Gruppe der Bodenentseuchungsmittel. Die Gesamtmenge der exportierten oder abgesetzten Produkte dieser Gruppe ist seit 1987 fast kontinuierlich rückläufig. Wurden 1987 noch 11.309 t abgesetzt, so sind es 1994 lediglich noch 4.070 t. Die Hauptmenge (3.741 t \pm 92 %) wird exportiert.

Tabelle 6 : Chemische und physikalische Eigenschaften des Wirkstoffes Dazomet in Basamid (Perkow 1992)

Summenformel	C ₅ H ₁₀ N ₂ S ₂
Wirkstoffgehalt	97 %
CAS-Nummer	533-74-4
physik. Beschaffenheit	Farblose Kristalle
Schmelzpunkt	104 - 105 °C unter Zersetzung
Siedepunkt	- / -
Wasserlöslichkeit	3,6 g/L
Giftklasse	Xn (gesundheitsschädlich)

Sencor® WG 70 – Metribuzin

Das selektive systemische Herbizid Sencor® WG 70 der Firma Bayer AG enthält den Wirkstoff Metribuzin. Die Aufnahme erfolgt hauptsächlich über die Blätter, nur ein Teil des Wirkstoffes wird über die Wurzeln aufgenommen. Der Transport in der Pflanze erfolgt akropetal im Xylem. Der Wirkstoff hemmt die Photosynthese. Metribuzin wird bevorzugt zur Unkrautbekämpfung in Kartoffeln, Tomaten, Sojabohnen, Spargel und Zuckerrohr eingesetzt. Es zeigt eine hohe Wirksamkeit gegen einjährige Unkräuter und Ungräser (Perkow 1993).

**Abbildung 17: Strukturformel von Metribuzin**

(4-Amino-6-tert-butyl-3-methylthio-1,2,4-triazin-5(4H)-on)

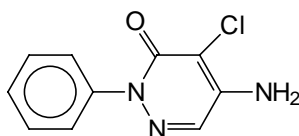
Der Wirkstoff Metribuzin wurde wie auch Metamitron (vgl. Kap. 3.1.1) und Chlorigazon (vgl. Kap. 3.1.7) von der BBA in die Gruppe der „sonstigen heterocyclischen Verbindungen mit höchstens drei N-Atomen im Ring“ eingeordnet. Zu näheren Angaben zu abgesetzten oder exportierten Mengen siehe dort.

Tabelle 7 : Chemische und physikalische Eigenschaften des Wirkstoffes Sencor® WG 70 in Basamid (Perkow 1992)

Summenformel	C ₈ H ₁₄ N ₄ OS
Wirkstoffgehalt	70 %
CAS-Nummer	21087-64-9
physik. Beschaffenheit	Farblose Kristalle
Schmelzpunkt	126,2 °C
Siedepunkt	132 °C bei 2 Pa
Wasserlöslichkeit	1,05 g/L bei 20 °C
Giftklasse	Keine Einstufung in Deutschland

Pyramin DF – Chloridazon

Das selektive Vor- und Nachlauf-Herbizid Pyramin DF erhält den Wirkstoff Chloridazon, der von der BASF AG und Du Pont hergestellt wird. Nach der Aufnahme über die Wurzeln beruht die Wirkung auf der Hemmung der Photosynthese und der Hill-Reaktion⁵. Chloridazon wird gegen Samenunkräuter und Ungräser in Futterrüben, Zuckerrüben, Roten Rüben, Zwiebeln und Mangold eingesetzt (Perkow 1993). Die Formulierung Pyramin DF enthält ca. 34 % Natrium-Ligninsulfonat als Dispergiermittel.



**Abbildung 18: Strukturformel von Chloridazon
(5-Amino-4-chlor-2-phenyl-3(2H)-pyridazinon)**

Der Wirkstoff Chloridazon wurde wie auch Metamitron (vgl. Kap. 3.1.1) und Metribuzin (vgl. Kap. 2.2.1) von der BBA in die Gruppe der „sonstigen heterocyclischen Verbindungen mit höchstens drei N-Atomen im Ring“ eingeordnet. Nähere Angaben zu abgesetzten oder exportierten Mengen siehe dort.

Tabelle 8 : Chemische und physikalische Eigenschaften des Wirkstoffes Chloridazon in Pyramin DF (Perkow 1992)

Summenformel	C ₁₀ H ₈ ClN ₃ O
Wirkstoffgehalt	65 %
CAS-Nummer	1698-60-8
physik. Beschaffenheit	Farb- und geruchlose Kristalle
Schmelzpunkt	206 °C
Siedepunkt	Nicht destillierbar
Wasserlöslichkeit	340 mg/L bei 20°C
Giftklasse	Keine Einstufung in Deutschland

⁵ Die Hill-Reaktion beschreibt die Photolyse des Wassers in Gegenwart von NADP als Teilreaktion der Photosynthese. Sie gilt als Nachweis, daß bei der Photosynthese der Sauerstoff nicht unmittelbar durch die Reduktion des Kohlendioxids entsteht (Brockhaus-Enzyklopädie 1989).

Diuron Bayer – Diuron

Die Pflanzenschutzmittelformulierung Diuron – Bayer enthält das Harnstoffderivat Diuron als wirksamen Bestandteil. Das Vorauf-Wurzelherbizid hemmt die Photosynthese über die Hill-Reaktion (vgl. Fußnote 5) (Honda 1990). Die bevorzugte Anwendung erfolgt beim Anbau von Baumwolle, Zuckerrohr, Spargel und Gemüse (0,5 – 4,5 kg AS/ha). Als Totalherbizid wird es auf Wegen und Plätzen angewandt (5 – 30 kg AS/ha). Diuron wird auch in Kombination mit anderen Herbiziden eingesetzt (Perkow 1993).

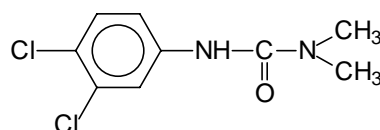


Abbildung 19: Strukturformel von Diuron
(3-(3,4-Dichlorphenyl)-1,1-dimethylharnstoff)

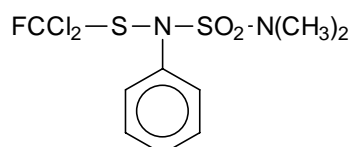
Im Jahr 1984 sind 11.815 t Harnstoffderivate hergestellt worden. Das Produktionsvolumen ist bis 1994 auf 8.678 t zurückgegangen. Der Anteil dieser Gruppe an der Gesamtmenge der hergestellten Herbizide liegt aber über die Jahre konstant bei etwa 18 %. Dies gibt den Rückgang der Gesamtmenge der abgesetzten und exportierten Herbizide wieder. Ungefähr zwei Drittel der produzierten Harnstoffderivate sind für den Export bestimmt (1994: 5.050 t).

Tabelle 9 : Chemische und physikalische Eigenschaften des Wirkstoffes Diuron in Diuron Bayer (Perkow 1993)

Summenformel	C ₉ H ₁₁ Cl ₂ FN ₂ O ₂ S ₂
Wirkstoffgehalt	50 %
CAS-Nummer	1085-98-9
physik. Beschaffenheit	Farblose Kristalle
Schmelzpunkt	105 – 106 °C
Siedepunkt	Nicht destillierbar
Wasserlöslichkeit	2 mg/L bei 20 °C
Giftklasse	Xn (gesundheitsschädlich)

Euparen® WG – Diclofluanid

Die vorbeugende und heilende fungizide Wirkung der Pflanzenschutzmittelformulierung Euparen® WG beruht auf dem Wirkstoff Diclofluanid (Abbildung 20). Neben der fungiziden Wirkung ist ein akarizider Nebeneffekt beobachtet worden. Euparen wirkt gegen Rosenmehltau, Peronospora an Reben und Hopfen, Schorf und Lagerfäule an Kernobst und Kräuselkrankheiten an Pfirsichen (Perkow 1993).

**Abbildung 20: Strukturformel von Diclofluanid**

(1,1-Dichlor-N-[(dimethylamino)sulfonyl]-1-fluor-N-phenyl-methansulfenamid)

Der Wirkstoff Diclofluanid wird von der BBA in die Gruppe „Sonstige organische Fungizide“ eingeordnet. Die Menge an abgesetzten oder exportierten Wirkstoffen dieser Gruppe ist von 1984 (2.467 t) bis 1991 (4.008 t) stark angestiegen. In den Jahren bis 1994 fiel die Gesamtmenge fast wieder auf das Ausgangsniveau zurück (1994: 3.083 t). Wie erwähnt (vgl. Kap. 3.1.4), stieg im gleichen Zeitraum der Anteil anorganischer Wirkstoffe an.

Tabelle 10 : Chemische und physikalische Eigenschaften des Wirkstoffes Diclofluanid in Euparen® WG (Perkow 1992)

Summenformel	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O
Wirkstoffgehalt	80 %
CAS-Nummer	330-54-1
physik. Beschaffenheit	Farblose Kristalle
Schmelzpunkt	158 – 159 °C
Siedepunkt	Nicht destillierbar
Wasserlöslichkeit	42 mg/L bei 25 °C
Giftklasse	Keine Einstufung in Deutschland

3.2 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe und Heterocyclen

3.2.1 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH)

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH) enthalten im Molekül zwei oder mehr kondensierte aromatische Ringe, welche nur aus den Elementen Kohlenstoff und Wasserstoff aufgebaut sind. Mit sukzessiver Kondensation von Benzolringen nimmt die Anzahl möglicher Verbindungen stark zu. Als Indikatorsubstanzen wurden in dieser Arbeit stellvertretend die 16 PAH untersucht (Abbildung 21), die die U.S. Environmental Protection Agency (EPA) in eine ihrer Testmethoden aufgenommen hat (EPA 1982). PAH werden immer dann gebildet, wenn organische Verbindungen thermisch belastet werden oder einer Pyrolyse oder unvollständigen Verbrennung unterliegen (Koch 1989). Da Pyrolyse und Verbrennungsprozesse global stattfinden, können sie als Ursache für das ubiquitäre Vorkommen der PAH angesehen werden.

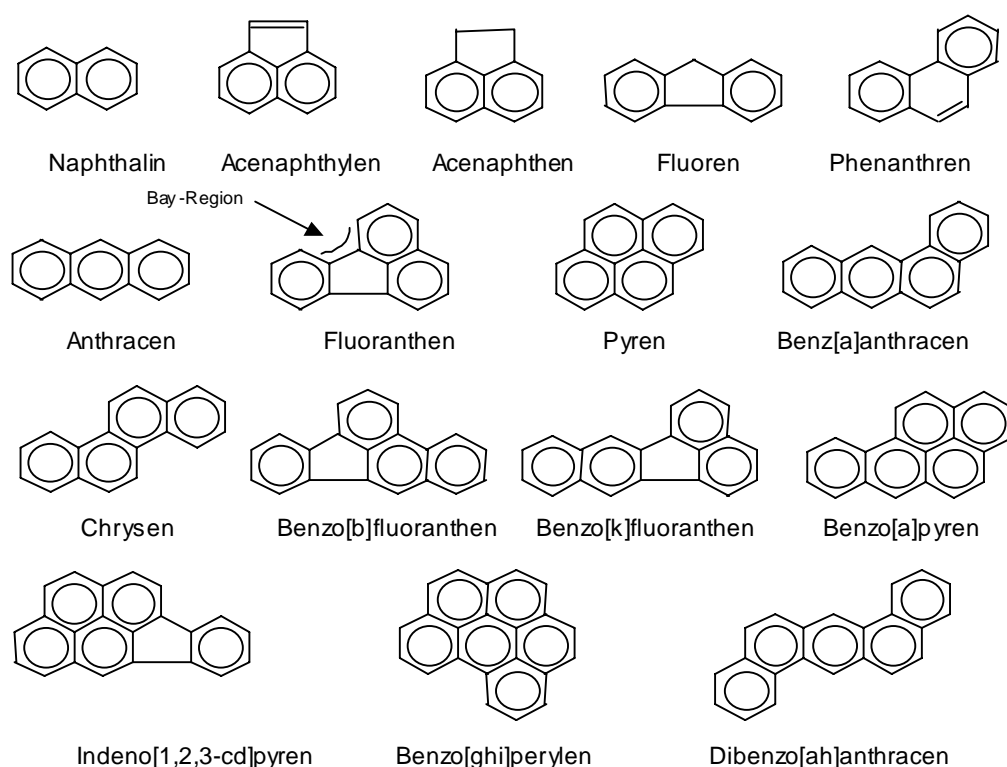


Abbildung 21: PAH-Leitsubstanzen nach US-EPA

Alle PAH zeichnen sich durch eine geringe Wasserlöslichkeit, einen hohen Siedepunkt und hohe Persistenz aus. Die Verbindungen dieser Stoffgruppe mit mehr als drei kondensierten Ringen haben eine ausgeprägte Bedeutung als Umweltkarzinogene (Grimmer 1985). Einige dieser Substanzen besitzen eine sogenannte „Bay-Region“ (vgl. Abbildung 21), ein Charakteristikum vieler karzinogener Stoffe (Fellenberg 1990).

3.2.2 Polyaromatische Schwefelheterocyclen (PASH)

Als Thiaarene oder PASH werden PAH bezeichnet, bei denen ein Kohlenstoffatom durch ein Schwefelatom substituiert ist. Die bekanntesten Vertreter sind Benzothiophen und Dibenzothiophen (Abbildung 22), welche die Schwefelanaloga von Inden und Fluoren sind. Sie entstehen wie die PAH bei thermischen Prozessen bei Temperaturen von ca. 700 °C in Anwesenheit von Schwefel oder Schwefelverbindungen (Wenz 1983, Jacob 1990, Cohen 1993) bzw. Mercaptanen, z. B. bei der Pyrolyse schwefelhaltiger Kohle (Davidson 1994). In ihren physikochemischen Eigenschaften, wie z. B. Dampfdruck und Wasserlöslichkeit, ähneln die PASH den PAH, so daß man sie häufig mit diesen vergesellschaftet vorfindet (Wise 1986, Wise 1988)⁶. Daher ist davon auszugehen, daß sie wie die PAH ubiquitär vorliegen. Einige PASH, wie z. B. das Benzo[2,3]-phenanthro[4,5-bcd]thiophen, sind starke Karzinogene (Rolfes 1997).

Eine Hauptquelle für die PASH ist der Steinkohlenteer (Zobel 1989). Sie treten jedoch auch in Roh-, Heiz- und Schmierölen (Grimmer 1983, Grimmer 1981, Grimmer 1976) sowie in Ölen aus der Reifenpyrolyse auf (Williams 1995).

In der mineralölverarbeitenden Industrie sowie in Kokereien werden große Anstrengungen unternommen, die schwefelhaltigen Substanzen aus den Produkten zu entfernen, da diese Verbindungen bei der Verbrennung als SO₃ freigesetzt werden. In der Vergangenheit wurden die PASH mit konzentrierter Schwefelsäure zu den entsprechenden Oxoverbindungen oxidiert, die dann abgetrennt werden konnten. Der Nachteil besteht in den hohen Verlusten anderer wertvoller Verbin-

⁶ Zum Beispiel besitzt Dibenzothiophen mit 0,036 Pa bei 30 °C ungefähr den Dampfdruck von Phenanthren (Hansen 1986).

dungen im anfallenden Schlamm, so daß heutzutage vorwiegend katalytische Entschwefelungsverfahren zur Anwendung kommen (Franck 1987).

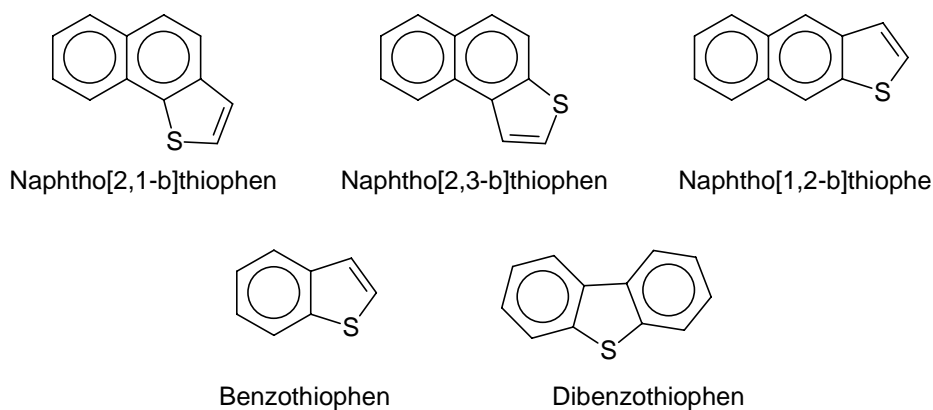


Abbildung 22: Untersuchte polyaromatische Schwefelheterocyclen

3.2.3 Polyaromatische Stickstoffheterocyclen (PANH)

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, bei denen ein oder mehrere Kohlenstoffatome durch Stickstoff substituiert sind, werden als Aza-Arene (PANH) bezeichnet. Diese Stoffklasse entsteht wie auch die PAH und PASH bei pyrolytischen Prozessen (Tomingas 1986) und ist somit im Tabakrauch, in Autoabgasen und im besonderen bei der Kohleverbrennung nachweisbar. Wang und Brockhaus (1976) konnten zeigen, daß die Konzentration von Benzo(c)acridin in der Luft in Düsseldorf und Duisburg mit der Konzentration von Benzo(a)pyren korreliert. Mit dem Rückgang der Kohleverbrennung in Hausfeuerungsanlagen ist auch ein Rückgang der Belastung mit PAH und PANH zu beobachten (Moriske 1984).

Bei der Untersuchung von Luftproben aus Duisburg-Hamborn wurde festgestellt, daß die PANH-Fraktion eine erhebliche Aktivität in Biotests hat (Pott 1980, Seemayer 1980 und Dehnen 1977). Indol, als einfachster Vertreter der PANH, wirkt ähnlich wie Phenol als Co-Karzinogen und Tumorpromotor (Hoffmann 1971). Die Verbindungen Dibenzocarbazol und Dibenzacridin zeigten in Tierexperimenten eine carcinogene Wirkung (Van Duuren 1960). Japanische Studien zeigten, daß Chinolin Leberzellen von Ratten irreversibel schädigt (Hirao 1976).

Die in dieser Arbeit untersuchten Vertreter der PANH sind in Abbildung 23 dargestellt.

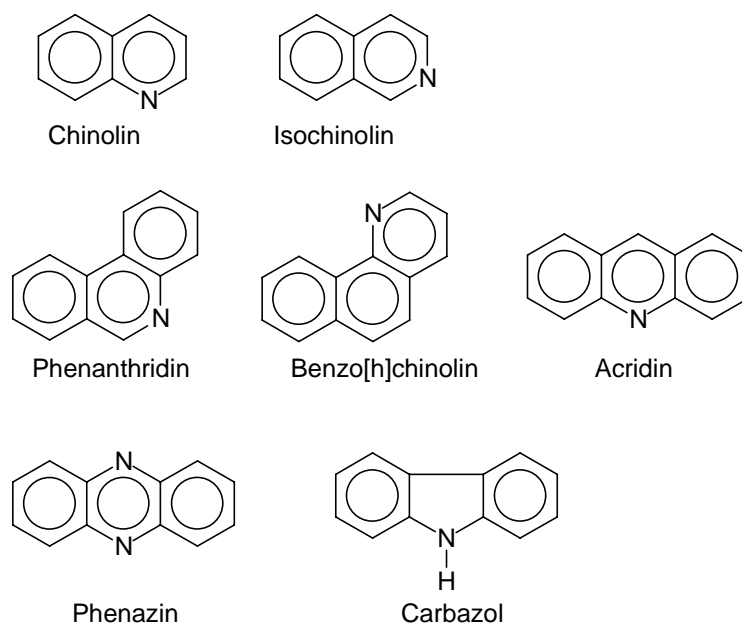


Abbildung 23: Untersuchte Verbindungen der Aza-Arene

Um die Übersichtlichkeit der Abbildungen in dieser Arbeit zu wahren, werden die untersuchten polyaromatischen Verbindungen zu Gruppen zusammengefaßt:

2-Kern PAH	Naphthalin	6-Kern PAH	Indeno[1,2,3-cd]pyren Benzo[ghi]perylen
3-Kern PAH	Acenaphthylen Acenaphthen Fluoren Phenanthren Anthracen	PASH	Naphtho[2,1-b]thiophen Naphtho[1,2-b]thiophen Naphtho[2,3-b]thiophen Benzothiophen Dibenzothiophen
4-Kern PAH	Fluoranthren Pyren Benzo[a]anthracen Chrysen	PANH	Chinolin Isochinolin Phenanthridin Benzo[h]chinolin
5-Kern PAH	Benzo[b]fluoranthren Benzo[k]fluoranthren Benzo[a]pyren Dibenzo[ah]anthracen		Acridin Phenazin Carbazol

4 Material und Methoden

4.1 Mikroverbrennungsapparatur

4.1.1 Geräteparameter der Mikroverbrennungsapparatur

Zur Durchführung der Mikroverbrennungen wurde eine eigene Verbrennungsapparatur entwickelt. Die technischen Daten sind in Tabelle 11 gegeben.

Tabelle 11: Technische Daten der Mikroverbrennungsapparatur

Verbrennungsofen	TOX-Analyzer, Abimed, Fa. Mitsubishi
Regeleinheit für die Gasflüsse	8 - 112 mL/min, FP-1/16-10-G-5, Fischer & Porter Ltd.
Peristaltpumpe	K. F. Neuberger
Pumpenschlauch	Ismatec, Tygon R 3607
Infrarotdetektor	ACS Model 3300, Dohrmann
Verschraubungen	Swagelok
Datenaufnahme	Software Peak 96, Hewlett Packard
Schlauchverbindungen	Teflon, 0,4 - 1,0 mm, Braunschweiger Laborbedarf

Die Versuchsanordnung ist in Abbildung 24 wiedergegeben.

4.1.2 Durchführung der Verbrennungsversuche

Die Gasflüsse werden bei kaltem Ofen eingestellt. Hierfür werden die Vordrücke der Gasversorgung auf 10^{-5} Pa eingeregelt und die Flußrate mit Hilfe eines Volumenmeßgerätes (HP-Soap-Film Flowmeter, HP 0101-0113) auf das gewünschte Volumen eingestellt. Der innere und äußere Fluß werden nicht limitiert. Vor der Durchführung eines Verbrennungsversuches wird der Ofen auf 950 °C aufgeheizt und Rückstände in reiner Sauerstoffatmosphäre ausgebrannt. Anschließend wird die Temperatur an der Steuereinheit gewählt und der Ofen 10 min equilibriert. Der IR-Detektor zur CO₂-Detektion hat einen engen Meßbereich, so daß der Teilstrom, der über die Peristaltpumpe dem Detektor zugeführt werden kann, durch Vorversuche ermittelt werden muß. Anschließend wird dieser Teilstrom quantifiziert (5 - 20 mL/min). Mit Hilfe der Druckanzeige wird die Saugleistung der Membranpumpe so eingestellt, daß kein Über- bzw. Unterdruck angezeigt wird. Der basische

Wäscher wird vor Versuchsbeginn mit 10 mL Waschlösung (0,1 m NaOH) gefüllt und in einem Eisbad auf 0 °C gekühlt. Das Brandgut wird in ein Quarzschiff eingewogen (0 - 20 mg \pm 0,01 mg) und in der Probenschleuse bereitgestellt.

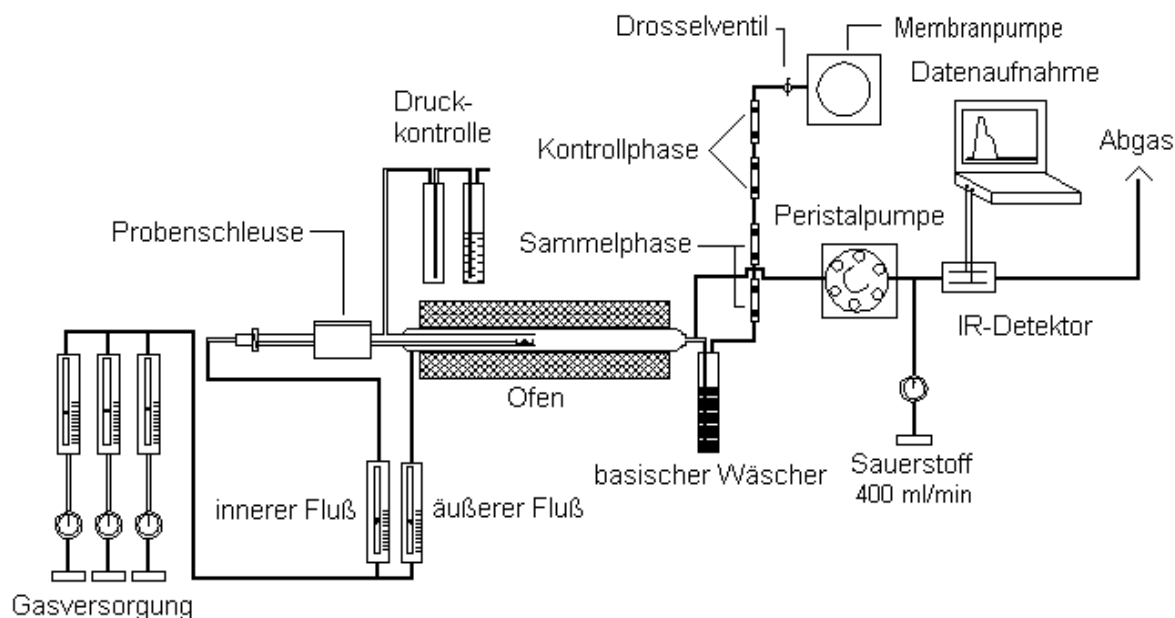


Abbildung 24: Mikroverbrennungsapparatur

Mit dem Einführen des Quarzschiffchens in den Ofen wird die Datenaufnahme aktiviert. Für die Sorption der Brandgase werden vorgefertigte Sorptionsröhrchen der Firma SKC verwendet (6 mm • 70 mm, 45 mg Tenax bzw. Kieselgel). Änderungen der Temperatur, zusätzlich entstehende Brandgase oder Änderungen des Strömungswiderstandes der Sorptionsröhrchen machen sich durch einen Überdruck in der Apparatur bemerkbar. Eine über die Wachflasche angezeigte Druckveränderung wird über das Drosselventil manuell kompensiert. Der resultierende Druck bleibt somit während der gesamten Verbrennungsdauer innerhalb der Regeltoleranz konstant (isobare Versuchsführung).

Bei einigen ausgewählten Versuchen wurde zur vollständigen Oxidation der Brandgase eine Nachverbrennung an einem Kobaltoxidkatalysator vor der IR-Detektion durchgeführt (Abbildung 25).

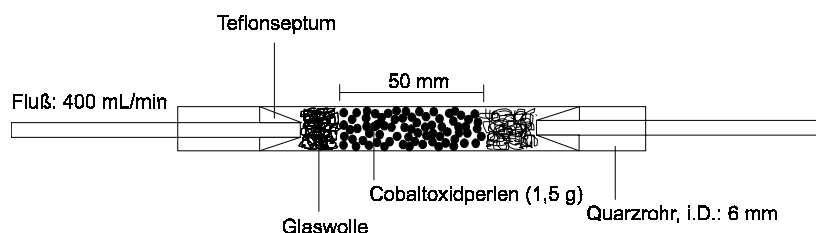


Abbildung 25: Charakterisierung des Kobaltoxid-Katalysators

Der Katalysator wurde vor Versuchsbeginn mit Hilfe eines Bunsenbrenners im Sauerstoffstrom auf 700 °C aufgeheizt. Diese Temperatur wurde während der Versuchsdurchführung gehalten.

4.1.3 Aufarbeitung der Proben aus der Mikroverbrennung

Nach dem Ende des Verbrennungsversuches wird der basische Wäscher vom Ofen abgekoppelt und die Membranpumpe abgestellt. Die Sorptionsröhrchen werden mit je 2 mL Essigsäureethylester rückwärts eluiert. Die Eluate der Sammelphase (Röhrchen 1 und 2) und auch die Eluate der Kontrollphase (Röhrchen 3 und 4) werden vereinigt, mit 10 µg Tetrachlornaphthalin (TCN) intern standardisiert und auf 1 mL im Stickstoffstrom eingengt.

Der basische Wäscher wird auf 50 mL aufgefüllt und ggf. ein Aliquot entnommen. Anschließend wird der pH-Wert mit HCl (0,1 M) auf ~ 7 eingestellt. Die Anreicherung der organischen Substanzen erfolgt mit Festphasenkartuschen (Bakerbond, RP-18 polar plus). Nach dem Trocknen werden diese Kartuschen mit 5 mL Methanol und 5 mL Ethylacetat eluiert. Das Eluat wird mit 10 µg TCN versetzt und auf 1 mL eingengt. Bis zur Messung werden alle Proben in GC-Vials bei -18 °C unter Lichtausschluß aufbewahrt.

4.1.4 Bestimmung des maximalen Äquivalenzverhältnisses

Für die Beschreibung des Brandszenarios soll das Verhältnis zwischen dem zur Verfügung stehenden Sauerstoff und dem theoretisch benötigten Sauerstoff herangezogen werden (Äquivalenzverhältnis ϕ).

Der theoretische Sauerstoffbedarf läßt sich über die Abbrandrate und die Zusam-

mensetzung des Brandgutes berechnen. Die Abbrandrate als Massenfluß (\dot{m}_B) ist bei ausreichender Sauerstoffversorgung proportional zur Konzentration an CO_2 in der Abluft. Zur Berechnung des Äquivalenzverhältnisses (GER) als Zeitfunktion wurde folgender Zusammenhang zugrunde gelegt:

$$\Phi = \frac{\left(\frac{\dot{m}_{\text{CO}_2} \cdot m_B}{\dot{m}_{\text{CO}_2}} \right)}{[\dot{O}_2]} \quad \begin{array}{l} \Phi = \text{Äquivalenzverhältnis} \\ \dot{m}_{\text{CO}_2} = \text{Massenfluß CO}_2 \\ m_B = \text{Masse des Brandgutes} \\ \dot{m}_{\text{CO}_2} = \text{Gesamtmasse des entstandenen CO}_2 \\ \dot{O}_2 = \text{Massenfluß Sauerstoff} \\ [\dot{O}_2]_{\text{stoch}} = \text{Massenfluß Sauerstoff im stöchiometrischen Fall} \end{array}$$

Gleichung 1: Berechnung des Äquivalenzverhältnisses

Die Herleitung der Gleichung 1 erfolgt in Kapitel 5.1.2. Das GER wurde als zeitabhängige Kenngröße bestimmt und zur Beschreibung des Brandszenarios wurde das maximale Äquivalenzverhältnis herangezogen (GER_{max}). Zur Berechnung wurden die dimensionslosen Zahlenwerte der CO_2 -Messung aus dem Datenerfassungsprogramm PEAK 96 als ASCII-Werte exportiert und in MS-EXCEL importiert. Die Berechnung der Abbrandrate und des GER_{max} wurde dann in Excel durchgeführt.

4.2 Versuche im Pilotmaßstab

Vom Institut der Feuerwehren Sachsen-Anhalt (IdF) wurden Verbrennungsversuche zur Bestimmung des Brandverhaltens in einer Brandkammer mit einem Volumen von 1 m^3 durchgeführt. Diese Versuche wurden freundlicherweise durch das IdF beprobt und die Proben dem Institut für Ökologische Chemie und Abfallanalytik für analytische Untersuchungen zur Verfügung gestellt.

4.2.1 Geräteparameter der Verbrennungsapparatur im Pilotmaßstab

Die Brandkammer, in der die Versuche durchgeführt wurden, ist in Abbildung 26 schematisch dargestellt. Der Verbrennungsraum hat eine Abmessung von $1 \text{ m} \cdot 1 \text{ m} \cdot 1 \text{ m}$. Oben und unten läuft die Kammer pyramidal zusammen. An der Unterseite wird über einen Aluminiumschlauch (Aeroflex, $d = 135 \text{ mm}$) die Ver-

brennungsluft zugeführt. Zur Luftversorgung dient ein Radiallüfter. Im Zuluftrohr befindet sich zur Luftgeschwindigkeitsmessung ein Flügelrad (FV 9915 S1-40, Ahlborn Meß- und Regeltechnik GmbH).

Im Innenraum der Brandkammer befindet sich eine Brandgutwanne (200 mm • 200 mm • 40 mm) aus Stahlblech, in die zwei Heizstäbe ($P_{\max} = 800 \text{ W}$) und zwei Thermoelemente eingebaut sind. Die Brandgutwanne liegt auf einer Abbrandwaage zur Bestimmung des Massenverlustes während der Verbrennung. Über der Brandgutwanne sind 15 Thermoelemente in drei Ebenen installiert.

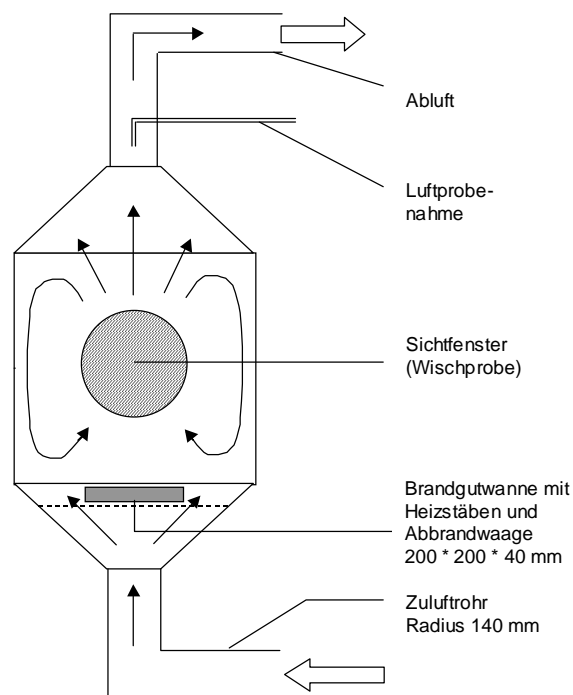


Abbildung 26: Schematischer Aufbau der Brandkammer des IdF

Ziel der Experimente war es, das Brandverhalten in der Vollbrandphase zu untersuchen. Die Beprobung der Brandgase und die Datenaufnahme für Untersuchungen des IdF begannen somit erst bei voller Entwicklung des Brandes.

4.2.2 Probenahme und Probenaufarbeitung

4.2.2.1 Beprobung der Brandgase

Die Beprobung der Brandgase wurde erst dann vorgenommen, wenn während eines Versuches eine konstante Abbrandrate beobachtet wurde. Über das Probenahmerohr wurde innerhalb von 3 Minuten ein Sammelröhrchen (MTC, SKC 226-35-03 Tenax) mit 600 mL Brandgasen beladen. Wegen einer extrem starken Rußentwicklung mußte vor die Probenahmeröhrchen ein Rußfilter angebracht werden, der nach Versuchsablauf verworfen wurde. Eine Diskriminierung schwerflüchtiger Substanzen ist somit zu erwarten. Das Röhrchen wurde anschließend mit den zugehörigen Kunststoffkappen verschlossen und bis zur Aufarbeitung bei -18 °C aufbewahrt. Die Rückwärtselution erfolgte mit 5 mL Ethylacetat. Anschließend wurden 10 µg 1,2,3,4-Tetrachlornaphthalin als interner Standard zugegeben, das Eluat unter Stickstoff auf 1 mL eingeblasen und in Vials umgefüllt. Bis zur Messung wurden diese Vials bei -18 °C unter Lichtausschluß aufbewahrt.

4.2.2.2 Wischproben

Im Anschluß an ausgewählte Verbrennungsversuche wurde das Sichtfenster des Ofens trocken mit Einmalhandtüchern abgewischt. Diese Tücher wurden mit 250 mL Ethylacetat in einer Soxhletapparatur extrahiert. Der Extrakt wird je nach Konzentration auf 10 - 50 mL eingeeengt. Ein Aliquot von 1 mL intern standardisiert und bis zur Messung in GC-Vials unter Lichtausschluß bei -18 °C aufbewahrt.

4.2.2.3 Beprobung der Brandrückstände

Nach dem Erkalten des Verbrennungsofens wurden 1 - 3 g der Brandrückstände mit 250 mL Ethylacetat in einer Soxhletapparatur extrahiert. Der Extrakt wurde je nach Konzentration auf 10 - 50 mL eingeeengt. Ein Aliquot von 1 mL wurde mit 10 µg TCN versetzt und bis zur Messung in GC-Vials aufbewahrt.

4.3 Organische Analytik

4.3.1 Gaschromatographische Methoden

4.3.1.1 Substanzidentifizierung und Screening-Analysen

Für die Substanzidentifizierung wurde die GC/MS-Kopplung mit Elektronenstoßionisation im Full Scan Mode (60-650 amu) angewendet. Die grundlegenden Meßparameter sind in Tabelle 12 aufgeführt, von denen sich spezielle Anwendungen ableiteten.

Tabelle 12: GC/MS-Parameter

Gaschromatograph	HP 5890 Series II, Hewlett Packard
Detektor	HP 5970 B
Injektor	Kaltaufgabesystem KAS II, Gerstel
Injektortemperatur (KAS II)	80 °C, 0,05 min, 12 °C/s auf 350 °C, 3 min isotherm
Trennkapillare	DB-5, Länge: 30 m, i. D.: 0,25 mm, Filmdicke: 0,25 µm (J&W-Scientific)
Ofentemperatur	80 °C, 2 min, 10 °C/s auf 300 °C, 10 min isotherm
Transferline	280 °C (DB-5)
Injektionsvolumen	1 µL
Flußrate	0,8 mL/min
Trärgas	Helium
Kopfdruck	9 psi
Ionisationsart	EI, 70 eV

Die Identifizierung einzelner Substanzen erfolgte mit Hilfe der internen Spektrendatenbank Wiley und NBS54 (VCH-Biblio) und wurde über den Vergleich mit Referenzstandards verifiziert. Die Quantifizierung erfolgte über die Methode der internen Standardisierung mit 1,2,3,4-Tetrachlornaphthalin.

4.3.1.2 Geräte und Meßparameter zur Bestimmung von PAH, PASH und PANH

Zur Steigerung der Nachweisempfindlichkeit wurden ausgewählte Analysen im Selected Ion Monitoring (SIM) Mode durchgeführt. Ausgehend von den in Tabelle 12 angegebenen Parameter wurden die in Tabelle 13 angegebenen modifizierten Meßbedingungen angewandt. Die verwendeten Molekül- und Fragmentionen sind dem Anhang zu entnehmen.

Tabelle 13: Modifizierte Meßparameter für GC/MS-SIM-Messungen

Trennkapillare für PAH, PASH, PANH	DB-5, Länge: 30 m, i. D.: 0,25 mm, Filmdicke: 0,25 µm (J&W-Scientific)
Temperaturprogramm für PAH, PASH und PANH und Benzoisocyanate	60 °C, 4 min isotherm, 10 °C/min auf 300 °C, 15 min isotherm
Trennkapillare für Aniline und Benzonitrile	Stabilwax-DB, 15 m, i. D.: 0,25 mm, Filmdicke: 0,25 µm (Restek Co.)
Temperaturprogramm für Aniline und Benzonitrile	60 °C, 4 min isotherm, 5 °C/min auf 220 °C, 5 min isotherm
Transferline	280 °C (DB-5, DB-XLB)) 220 °C (Stabilwax-DB)
Kopfdruck	9 psi (30 m Kapillare) 5 psi (15 m Kapillare)

Die quantitative Bestimmung erfolgte mittels externer Kalibrierung. Dazu werden Lösungen mit Konzentrationen von 10 pg/µL bis 20 ng/µL (PAH, PANH und PASH), bzw. 10 pg/µL bis 100 ng/µL (Benzonitrile, Benzoisocyanate, Aniline) verwendet. Aufgrund des limitierten linearen Response-Bereiches des verwendeten Detektors wurde je eine Kalibrierung für den hohen Konzentrationsbereich und eine für den niedrigen Konzentrationsbereich aufgenommen. Das hierbei auftretende Problem des „Value-Gap“ beim Übergang zwischen beiden Kalibrierungen wurde durch die Methode der „variablen Wechsellpunktanpassung“ abgefangen.

Sind die beiden Kalibrierungen gegeben als

$$\text{Kalibrierung Low: } c_{\text{low}} = (x - n_{\text{low}}) / m_{\text{low}}$$

$$\text{Kalibrierung High: } c_{\text{high}} = (x - n_{\text{high}}) / m_{\text{high}}$$

(c = Konzentration, m = Steigung, n = Achsenabschnitt, x = Meßgröße, z.B. Fläche)

und wechselt man bei einer bestimmten Konzentration von der Low-Kalibrierung zur High-Kalibrierung, so ist y die zu dieser Konzentration zugehörige Meßgröße (Flächenwert). Der Value-Gap ergibt sich dann als

$$\Delta c = |((x - n_{\text{low}}) / m_{\text{low}}) - ((x - n_{\text{high}}) / m_{\text{high}})|.$$

Bei der Messung von Konzentrationsreihen macht sich diese Differenz als Sprung im Konzentrationsverlauf bemerkbar. Um dies zu verhindern, definiert man den Wechsellpunkt (y , Meßgröße, bei der die Kalibrierung gewechselt wird) als:

$$y = (n_{\text{high}} - n_{\text{low}}) / (m_{\text{low}} - m_{\text{high}}).$$

Ist die Konzentration einer Substanz zu hoch und somit außerhalb des Kalibrierbereichs, wird die Probe 1:10 verdünnt und erneut gemessen.

Zur sicheren Identifizierung der Verbindungen und zur Quantifizierung wurden folgende Kriterien herangezogen:

1. Die einzelnen Retentionszeiten des Standards und der Probe müssen für eine positive Identifizierung übereinstimmen. Durch Druckschwankungen des Trägergases oder ggf. durch Matrixeffekte können Verschiebungen der Retentionszeiten auftreten. Diese müssen bei allen Verbindungen eines Laufes das gleiche Vorzeichen aufweisen.
2. Die Intensitätsverhältnisse der Peaks eines Isotopen - Clusters dürfen für eine positive Identifizierung maximal $\pm 30 \%$ vom Wert des Standards abweichen. Die Retentionszeiten der einzelnen Massenspuren dürfen zueinander keine Abweichungen aufweisen.
3. Die niedrigste Kalibrierkonzentration wurde als Bestimmungsgrenze (BG) definiert. Der zu dieser Konzentration korrespondierende Flächenwert darf, in die Kalibrierung eingesetzt, maximal 20% von der zugehörigen Konzentration abweichen.

Abweichungen von den Bedingungen 1. oder 2. führten zur Bewertung „nicht nachgewiesen“ (n.n.). Verbindungen die sicher identifiziert wurden, deren Konzentration jedoch kleiner als der niedrigste Kalibrierstandard war, wurden mit „kleiner Bestimmungsgrenze“ (< BG) bewertet.

4.3.1.3 Bestimmung der Wirkstoffgehalte mit GC-FID

Die Bestimmung der Wirkstoffgehalte der untersuchten Pflanzenschutzmittel wurden mit Ausnahme von Kumulus DF und Diuron mit GC-FID durchgeführt. Um Inhomogenitäten zu minimieren wurden zur Herstellung der Urstandards 100 mg Substanz in 100 mL Toluol gelöst. Die Proben wurden in zwei verschiedenen Konzentrationen gemessen (50 ng/μL und 100 ng/μL). Es wurde im Konzentrationsbereich 10 ng/μL bis 100 ng/μL in 10 ng/μL Schritten kalibriert. Die Geräteparameter der Messung sind in Tabelle 14 wiedergegeben.

Tabelle 14: Geräte- und Meßparameter GC-FID

Gaschromatograph	HP 5890 Series II, Hewlett Packard
Detektor	FID, 280 °C, 30 mL/min H ₂ , 30 mL/min N ₂ , 350 mL/min synthetische Luft
Injektor	Split-Splitless Injektor, 250 °C, septum purge 5 mL/min
Trennkapillare	DB-5, Länge: 30 m, i. D.: 0,25 mm, Filmdicke: 0,25 μm (J&W-Scientific)
Ofentemperatur	80 °C, 2 min, 15 °C/min auf 150 °C, 2 min isotherm, 4 °C/min auf 220 °C, 2 min isotherm, 15 °C/min auf 280 °C, 7 min isotherm,
Injektionsvolumen	1 μL
Flußrate	1,8 mL/min Helium (20 °C)

4.3.2 Quantitative Untersuchungen mit HPLC

4.3.2.1 Bestimmung der Wirkstoffgehalte mittels HPLC-UV

Die Bestimmung der Wirkstoffgehalte der technischen Pflanzenschutzformulierungen Diuron (Diuron) und Chloridazon (Pyramin DF) sowie die Wirkstoffgehalt der wässrigen Proben wurden mit HPLC-UV bestimmt. Die verwendeten Bedingungen sind in Tabelle 15 zusammengestellt. Die Quantifizierung erfolgte über externe Kalibrierung.

Tabelle 15: Bedingungen der HPLC-Messungen zur Wirkstoffbestimmung

Gerät:	HP 1050 mit quaternärer Pumpe und variablem Wellenlängendetektor		
	Datenaufnahme mit HP 3396, alle Hewlett Packard, Waldbronn		
Säule	Nucleosil 5 C18 (5 µm) 150-4, Machery und Nagel, Düren		
Säulentemperatur	23,0 °C		
Injektionsvolumen	20 µL		
Eluent	A: Seralpur B: Acetonitril		
Gradient Diuron	0 min:	45 % A, 55 % B	
	5 min:	45 % A, 55 % B	
	20 min:	0 % A, 100 % B	
Detektionswellenlänge	$\lambda = 251 \text{ nm}$		
Gradient Pyramin	0 min:	100 % A, 0 % B	
	5 min:	100 % A, 0 % B	
	20 min:	20 % A, 80 % B	
Detektionswellenlänge	$\lambda = 222 \text{ nm}$		

4.3.2.2 Bestimmung der PAH in Wasserproben mittels HPLC-FLD

Die wässrigen Proben aus den Extraktionsversuchen der Brandrückstände wurden mit HPLC-FLD auf die 15 fluoreszenzaktiven PAH mit HPLC-FLD untersucht. Die Meßbedingungen sind in Tabelle 16 wiedergegeben. Die Quantifizierung erfolgte über externe Kalibrierung.

Tabelle 16: Bedingungen der HPLC-Messung zur PAH-Bestimmung

Gerät:	HP 1050 mit quaternärer Pumpe und variablem Wellenlängen-detektor, Fluoreszenzdetektor HP 1046 A, Datenaufnahme mit HP 3396, alle Hewlett Packard, Waldbronn		
Säule	Nucleosil 5 C18 (5 µm) 150-4, Machery und Nagel, Düren		
Säulentemperatur	23,0 °C		
Injektionsvolumen	20 µL		
Eluent	A: Seralpur B: Acetonitril		
Gradient	0 min:	45 % A, 55 % B	
	5 min:	45 % A, 55 % B	
	20 min:	0 % A, 100 % B	
Detektionswellenlängen	0 – 8 min	Extinktion 270 nm	Emission 330 nm
	8 – 11 min	260 nm	420 nm
	11 – 20 min	270 nm	420 nm
	20 – 33 min	284 nm	410 nm
	33 – 50 min	300 nm	500 nm

4.4 Summenparameter

4.4.1 Feststoff TOC

0,1 g Pflanzenschutzformulierung werden mit 5,0 g Aluminiumoxid verrieben, ein Aliquot im Feststoffmodul des TOC-Analyzers in reinem Sauerstoff an einem Kobaltoxid-Katalysator bei 1.200 °C verbrannt und der TOC-Gehalt als freigesetztes CO₂ mit einem NDIR-Detektor bestimmt. Die Kalibrierung des TOC-Analyzers erfolgt mittels eines Phthalsäurestandards. Die Parameter sind Tabelle 17 zu entnehmen.

Tabelle 17: Meßparameter des TOC-Analyzers

Gerätetyp	Dohrmann DC-90
NDIR-Detektor	Fuji 3300
Datenaufzeichnung	Software Peak 96, Hewlett Packard

4.4.2 Bestimmung des Cyanid – Gehaltes

Der basische Wäscher wurde bei den Verbrennungsversuchen mit der Pflanzenschutzmittelformulierung Pyramin DF auf den Gehalt an Cyanid untersucht. Hierzu wurde der Küvettentest LCK 316 von Dr. Lange in Kombination mit dem Photometer CADAS 100 verwendet. Der basische Wäscher wurde im Anschluß an die Verbrennung mit Reinstwasser (Aufbereitung mit der Anlage Seralpur) auf 20 mL aufgefüllt und ein Aliquot von 20 µL 1/1000 verdünnt. Die Durchführung der Analyse erfolgte gemäß der Arbeitsanweisung (Dr. Lange 1997).

4.5 Sonstige analytische Verfahren

4.5.1 Anionenchromatographie

Bei den Verbrennungsversuchen mit dem Pflanzenschutzmittel Diuron wurde der basische Wäscher auf den Gehalt an anorganischem Chlorid untersucht. Hierzu wurde als Sorptionslösung eine 2 mmol NaHCO₃-Lösung verwendet, die mit 14,5 mg/L Natriumsulfat als internem Standard versetzt wurde. Der basische Wäscher wurde im Anschluß an die Verbrennung mit Reinstwasser auf 50 mL aufgefüllt. Der Chloridgehalt eines Aliquots wurde mit Hilfe der Ionenchromatographie quantitativ über eine externe Kalibrierung bestimmt. Tabelle 18 gibt die Geräteparameter wieder.

Tabelle 18: Geräteparameter Anionenchromatographie

Ionenchromatograph	Metrohm 690 Ion Chromatograph
Anionensäule	Hamilton PRP-X 100
Eluent	2 mmol/L Phthalsäure, 10 % Aceton, pH = 5,0 (Leitfähigkeit 130 µS/cm)
Fluß	2 mL/min
Injektionsvolumen	100 µL

4.6 Entsorgung und Recycling der Laborabfälle

Bei der Planung und Durchführung der Experimente wurde versucht, die Menge der entstehenden Abfälle zu minimieren. Auf toxikologisch relevante Lösungsmittel, wie Hexan oder Dichlormethan, wurde ganz verzichtet. Bei den verbleibenden Lösungsmittelabfällen handelte es sich um geringe Mengen Spüllösungen, die zum Reinigen der Mikroliterspritzen verwendet wurden, sowie um Restvolumina der Proben-, bzw. Kalibrierlösungen. Die Entsorgung dieser Abfälle erfolgte über das „Zentrale Chemikalienlager der Technischen Universität Braunschweig“.

Lösungsmittel, die beim Einengen von Proben angefallen sind, wurden getrennt gesammelt und dem Institut für organische Chemie für Synthesezwecke zur Verfügung gestellt.

Die Sorptionsröhrchen, die für die Sammlung der Brandgase verwendet werden, wurden nach der Elution getrocknet und über den Hausmüll entsorgt.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Charakterisierung der Verbrennungsapparatur

Ziel der Untersuchungen ist es, die Laborverbrennungen unter möglichst kontrollierten Bedingungen ablaufen zu lassen, um eine vollständige Beschreibung des Brandszenarios gewährleisten zu können. Veränderungen im Schadstoffprofil sollen ursächlich auf die Änderung eines Parameters zurückgeführt werden können. Die hierfür modifizierte Verbrennungsapparatur und die den Untersuchungen zugrunde liegenden theoretischen Überlegungen werden in den folgenden Kapiteln vorgestellt.

5.1.1 Temperaturverlauf im Ofen

Der Verbrennungsofen liefert kein homogenes Temperaturprofil, vielmehr nimmt die Temperatur zum Rohrende hin ab. Die Strömungsgeschwindigkeit und damit die Verweilzeit, ist zum einen von der Flußrate der Gasversorgung abhängig, zum anderen von der eingestellten Temperatur. Um die Verweilzeit zu bestimmen, wurde das Temperaturprofil für vier verschiedene Temperaturen ermittelt (Abbildung 27).

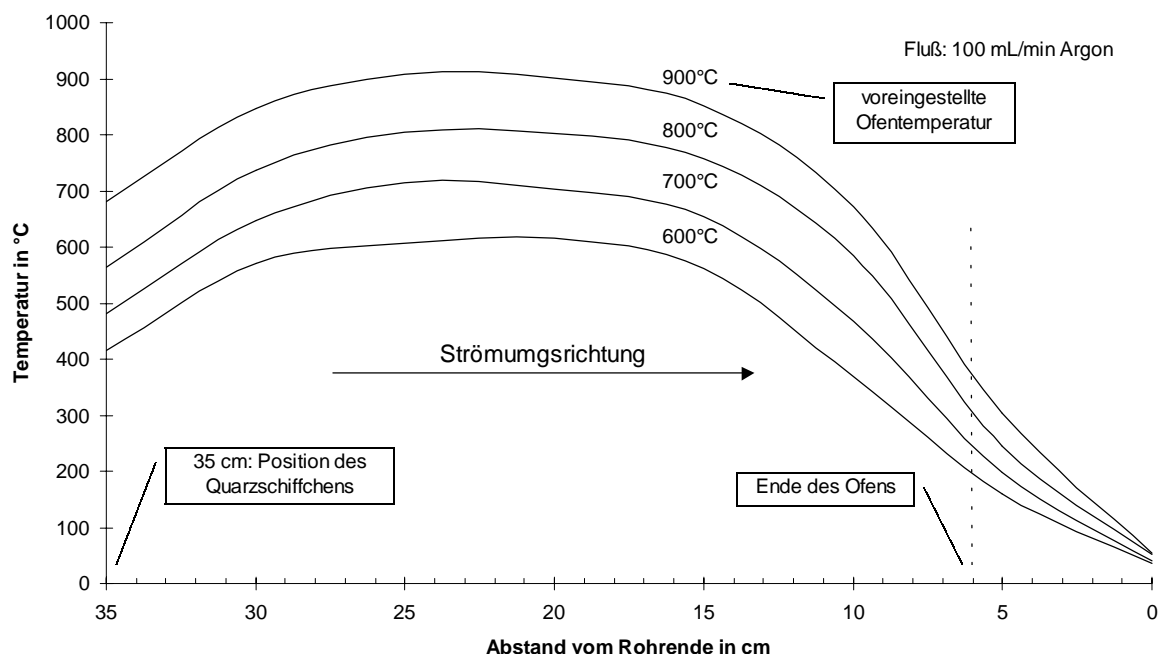


Abbildung 27: Temperaturprofil des hinter dem Schiffchen liegenden Teils der Verbrennungsapparatur

Die durchschnittliche Verweilzeit (τ) lässt sich aus dem Volumen des Rohres, der Flußrate (0,1 NL/min) und dem Temperaturprofil berechnen, setzt man ideales Verhalten der Gase voraus. Änderungen der Gasmenge oder der Temperatur durch die Verbrennungen wurden bei dieser theoretischen Betrachtung vernachlässigt. Die resultierenden Verweilzeiten sind in Abbildung 28 wiedergegeben.

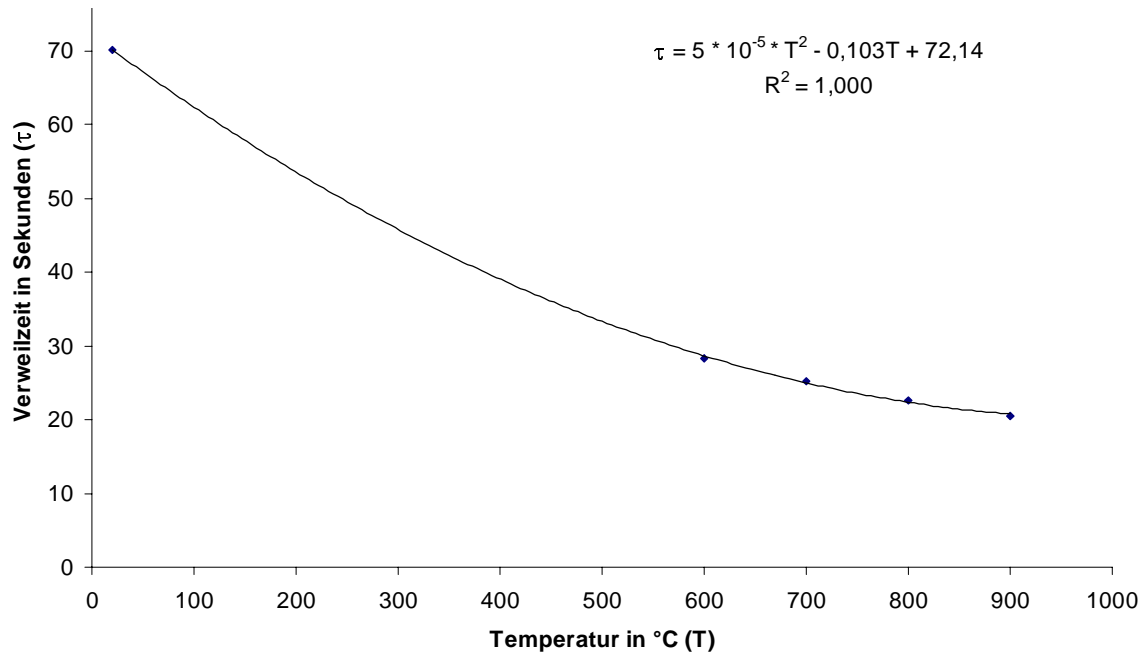


Abbildung 28: Verweilzeit der Brandgase vom Schiffchen bis zum Ofenende in Abhängigkeit von der Temperatur bei einem Fluß von 100 mL/min

Erwartungsgemäß sinkt die Verweilzeit mit zunehmender Temperatur. Der Unterschied zwischen den Verweilzeiten bei 600 °C und 900 °C bei konstantem Gesamtfluß beträgt 7,7 s oder -27 % bezogen auf die Verweilzeit bei 600 °C. Die Strömungsgeschwindigkeit beträgt 0,64 cm/s bei 600 °C und erhöht sich auf 0,84 cm/s bei 900 °C. Die Strömung ist in beiden Fällen laminar ($Re \ll 2000$)⁷.

5.1.2 Bestimmung der Abbrandrate und des GER bei Mikroverbrennungen

Für die Beschreibung eines Brandszenarios ist das Verhältnis zwischen dem zur Verfügung stehenden Sauerstoff und dem theoretisch benötigten Sauerstoff ein aussagekräftiger Parameter. Diese als Äquivalenzverhältnis (GER, ϕ) bezeichnete Grö-

⁷ Zur Berechnung der Reynoldszahl in Strömungsreaktoren vgl. Kaltofen (1985).

ße ist in vielen Verbrennungsanwendungen der bedeutendste Faktor zur Beschreibung der Systemeigenschaften (Turns 1996). Für die Durchführung von Mikroverbrennungen ist die Ermittlung des Äquivalenzverhältnisses als Zeitfunktion in der Literatur bisher nicht beschrieben. Das Problem, welches die Anbindung der Ergebnisse aus Laborversuchen über das GER an Versuche im größeren Maßstab erschwert, besteht in der Bestimmung der Abbrandrate⁸ in Mikroverbrennungsapparaturen, welche zur Ermittlung des theoretischen Sauerstoffbedarfs benötigt wird (S. 13).

5.1.2.1 Bestimmung der Abbrandrate

Die Abbrandrate ist eine temperatur- und gerätespezifische Größe, die als Zeitfunktion ermittelt werden muß. Bei Verbrennungsapparaturen im Pilotmaßstab wird zur Ermittlung dieses Parameters die Verbrennung auf einer Waage durchgeführt. In Laborverbrennungsapparaturen ist dies aufgrund der Miniaturisierung nicht möglich. Auch die Verwendung von Daten aus physikalisch-chemischen Messungen (DTA) oder aus anderen Verbrennungsapparaturen ist nicht zulässig, da gerätespezifische Parameter (z.B. Wärmeübergang auf das Brandgut) einen sehr starken Einfluß auf den Übergang des Brandgutes in die Gasphase haben.

Zur Lösung dieses Problems wird von folgenden Annahmen ausgegangen:

1. Der Abbrand (\dot{m}_B) ist proportional zur Konzentration an CO_2 in der Abluft.
2. In endlicher Zeit verbrennt das Brandgut (m_B) vollständig.

Aus der Messung der CO_2 -Konzentration in der Abluft (\dot{m}_{CO_2}) läßt sich unter Berücksichtigung der obigen Annahmen das Abbrandverhalten in der Verbrennungsapparatur ermitteln.

Definiert man

$$\dot{m}_B = a \cdot \dot{m}_{\text{CO}_2} \quad [1.1]$$

8 Der Begriff „Abbrandrate“ im Zusammenhang mit Mikroverbrennungsapparaturen ist irreführend, da der Masseverlust im Quarzschiffchen auf die extern zugeführte Energie zurückzuführen ist und nicht auf den Brand. Um die Analogie zum Sprachgebrauch bei Versuchen im größeren Maßstab zu wahren, wird dieser Begriff dennoch beibehalten.

$$\text{und} \quad \sum \dot{m}_B = m_B \quad \text{bzw.} \quad \sum \dot{m}_{CO_2} = m_{CO_2} \quad [1.2]$$

$$\text{so folgt aus [1.1] und [1.2]} \quad a = \frac{m_B}{m_{CO_2}}$$

$$\text{und damit die Gleichung} \quad \dot{m}_B = \frac{m_B}{\sum \dot{m}_{CO_2}} \cdot \dot{m}_{CO_2} \quad [1.3]$$

Um mit [1.3] die Abbrandrate bestimmen zu können, muß die Anordnung der Meßgeräte dahingehend optimiert werden, daß eine möglichst hohe Zeitauflösung bei der Bestimmung des CO_2 -Massenflusses erreicht werden kann. Dazu wurden sämtliche Schlauchverbindungen in der Länge und im Durchmesser minimiert. Zusatzversuche zum Auflösungsvermögen der Meßanordnung wurden mit CO_2 -Injektionen über eine gasdichte Spritze gemacht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 29 wiedergegeben. Die Zeitangaben in Sekunden geben den Impulsabstand an.

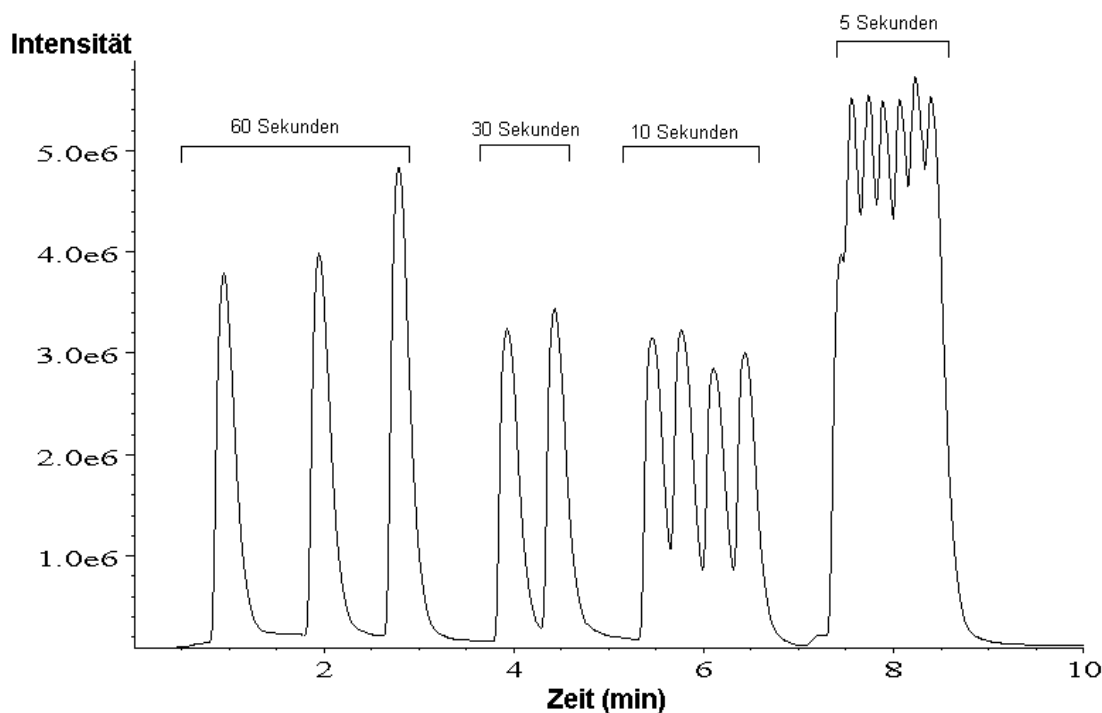


Abbildung 29: Zeitauflösung der Meßanordnung, Meßsignal des IR-Detektors

Für eine vollständige Verbrennung gibt Gleichung [1.1] den stöchiometrischen Fall wieder. Um die Zulässigkeit dieser Annahme auch bei nicht vollständiger Verbrennung zu prüfen, wurden Zusatzversuche durchgeführt:

Bei einer Temperatur von 600 °C wurden 15 mg des Pflanzenschutzmittels Corbel bei einer Ventilation von 100 mL synthetische Luft/min verbrannt. Vorversuche haben gezeigt, daß unter diesen Bedingungen eher pyrolytische Produkte entstehen und die Verbrennung unvollständig ist. Ein Aliquot der Verbrennungsgase wurde an einem Kobaltoxid-Katalysator (750 °C) nachverbrannt (vgl. Kap. 4.1) und im Anschluß der Kohlendioxidgehalt kontinuierlich gemessen. Der analoge Versuch wurde ohne Nachverbrennung durchgeführt. Im ersten Fall sind 92 % des Kohlenstoffes als CO₂ detektiert worden. Die Wiederfindungsrate beim Versuch ohne Nachverbrennung betrug lediglich 48 %. Der an 100 % fehlende Kohlenstoff lag somit als Kohlenstoffmonoxid oder organische Verbindung vor.

Ist die Annahme [1.1] zulässig, so sollten die Ergebnisse aus der Berechnung der Abbrandrate über die Formel [1.3] bei beiden Verbrennungen zum gleichen Ergebnis führen. In Abbildung 30 sind die Abbrandverläufe beider Versuche dargestellt.

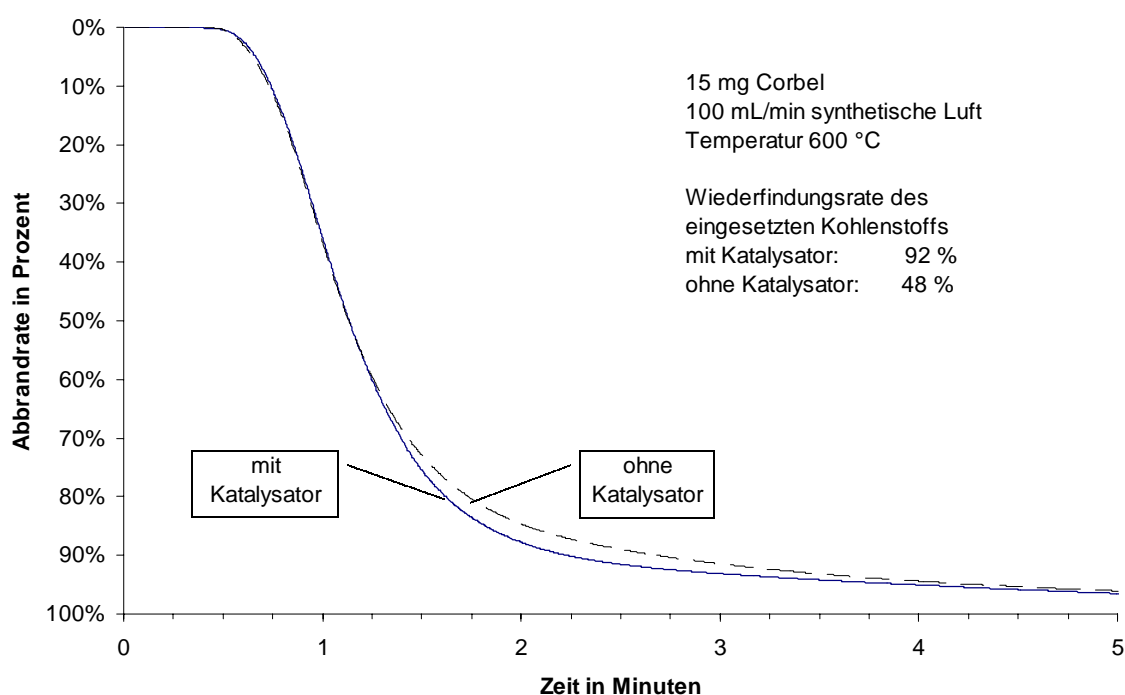


Abbildung 30: Abbrandraten der Verbrennung von Corbel mit und ohne Nachverbrennung am Kobaltoxid-Katalysator

Die Annahme [1.1] ist somit im Rahmen der Anwendungsparameter zulässig.

In der zweiten Annahme wird die vollständige Verbrennung der Pflanzenschutzmittel vorausgesetzt, damit zur Berechnung der Abbrandrate der Quotient aus CO₂-Massenfluß und CO₂-Gesamtmenge mit der Einwaage multipliziert werden kann

[1.3]. Dies hat den Vorteil, daß das Meßsystem zur Kohlendioxidmessung nicht vor jedem Versuch kalibriert werden muß und auf die Nachverbrennung verzichtet werden kann, da der Quotient eine dimensionslose Größe ist. Die Kalibrierung kürzt sich heraus. Bei Pflanzenschutzmitteln, die über anorganische Materialien als Formulierungshilfen verfügen, muß zur exakten Bestimmung der Abbrandrate das Quarzschiffchen nach der Verbrennung erneut gewogen werden und der Massenverlust als Einwaage in die Gleichung eingesetzt werden.

Somit läßt sich mit der Gleichung [1.3] die Abbrandrate in Mikroverbrennungsapparaturen über die CO_2 -Konzentration der Abluft hinreichend genau bestimmen.

5.1.2.2 Bestimmung des globalen Äquivalenzverhältnisses (GER)

Bei Kenntnis der Abbrandrate ist auch die Bestimmung des Äquivalenzverhältnisses möglich. Für den Massenstrom des zur Verfügung stehenden Sauerstoffs aus der Verbrennungsluft gilt aufgrund der isobaren Versuchsführung:

$$\dot{m}_L = \text{const} = [\dot{O}_2] \quad [1.4]$$

Der stöchiometrische Sauerstoffbedarf (Nenner im GER) ergibt sich nun aus dem experimentell bestimmten Abbrand und dem benötigten Massenstrom an Sauerstoff für die stöchiometrisch vollständige Oxidation der Elemente aus der Summenformel des technischen Gemisches ($[\dot{O}_2]_{\text{stoch}}$), wobei

C zu CO_2 , N zu $0,5 \text{ N}_2\text{O}_5$, H zu $0,5 \text{ H}_2\text{O}$, P zu $0,5 \text{ P}_2\text{O}_5$ und S zu SO_2

oxidiert werden. Das Äquivalenzverhältnis ist somit aus theoretischen Überlegungen und praktischen Messungen für jede einzelne Verbrennung als Zeitfunktion ermittelbar:

$$\Phi = \frac{\left(\frac{\dot{m}_{\text{CO}_2} \cdot m_B}{\dot{m}_{\text{CO}_2}} \right)}{[\dot{O}_2]} \cdot \frac{[\dot{O}_2]}{\left(\frac{\dot{m}_{\text{CO}_2} \cdot m_B}{\dot{m}_{\text{CO}_2}} \right)} \cdot \frac{1}{[\dot{O}_2]_{\text{stoch}}} \quad [1.5]$$

In Abbildung 31 ist exemplarisch der Verlauf des Äquivalenzverhältnisses bei der Verbrennung von Pyramin DF dargestellt. Der Abbrand verläuft nicht gleichmäßig. In Mikroverbrennungsapparaturen stellt sich aufgrund der geringen Einwaage keine konstante Abbrandrate ein, wie dies bei Versuchen im Pilotmaßstab zu beobachten ist. Das Äquivalenzverhältnis durchläuft während der Verbrennung ein charakteristisches Profil. Diese Beobachtung deckt sich mit der Zusammensetzung der technischen Formulierung. Zuerst verbrennt die Hauptkomponente (65 Gew.-% Chloridazon). Erst im Anschluß geht das hochmolekulare Natrium-Ligninsulfonat (35 Gew.-%) in die Gasphase über.

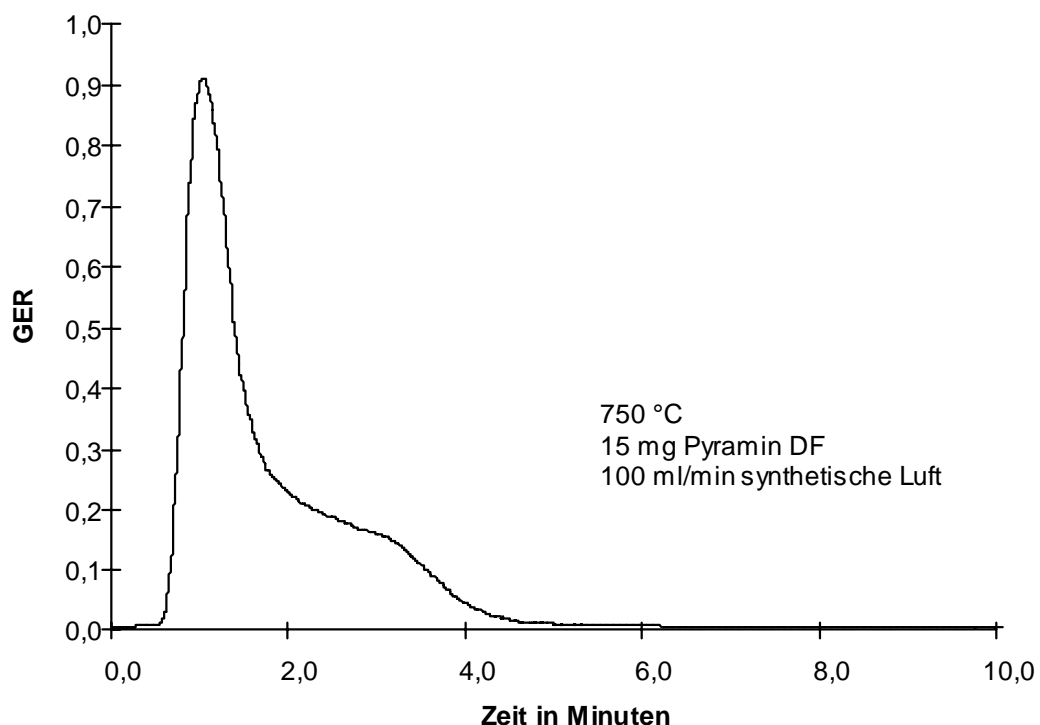


Abbildung 31: Äquivalenzverhältnis bei der Verbrennung von Pyramin DF

Es zeigt sich desweiteren, daß bei Verwendung von synthetischer Luft (Sauerstoffgehalt 20 %) das maximale Äquivalenzverhältnis (ϕ_{\max}) unter 1 liegt. Während des gesamten Brandverlaufes steht Sauerstoff somit immer überstöchiometrisch zur Verfügung.

5.1.3 Bedeutung der Temperatur bei Mikroverbrennungen

Die Temperatur des Verbrennungsofens bei Mikroverbrennungen (nicht gleich der Verbrennungstemperatur) hat einen indirekten Einfluß auf die Branddynamik. Die

Vorgänge im Verbrennungsofen können in 2 Phasen unterteilt werden. In der ersten Phase wird das Brandgut über den Energieeintrag des Ofens in die Gasphase überführt. Dieser Energieeintrag kann indirekt über das Quarzschiffchen oder direkt über die Strahlungswärme des Ofens (IR) erfolgen. Der Energieeintrag über die vorgewärmte, vorbeiströmende Luft ist eher als gering einzustufen. Lediglich diese erste Phase ist von der Ofentemperatur abhängig.

Die Art der pyrolytischen, endothermen Zersetzungsprozesse im Quarzschiffchen sind im untersuchten Temperaturintervall temperaturunabhängig, da die Ofentemperatur wesentlich höher ist als die Zersetzungstemperatur oder der Schmelz- bzw. Siedepunkt. Der Energieeintrag über den Ofen führt wegen des Effekts der latenten Wärme nur bis zum Phasenübergang zu einer Temperaturerhöhung (Moran 1988). Eine größere Temperaturdifferenz zwischen dem Brandgut und dem Ofen beschleunigt lediglich den Energieeintrag und somit die Phasenumwandlung.

In der zweiten Phase läuft die eigentliche Verbrennung ab. Wird beim Übergang in die Gasphase die kritische Massenstromdichte überschritten und reicht die Aktivierungsenergie aus, so kommt es im Verbrennungsofen zur Zündung („Brand“). Dieser Vorgang ist mit einer räumlich begrenzten Temperaturerhöhung verbunden, welche einen Einfluß auf das Schadstoffprofil hat und in erster Näherung vom Heizwert des Brandgutes, dem Äquivalenzverhältnis und dem Wärmeverlust abhängig ist. Der Heizwert ändert sich bei Reihenuntersuchungen mit dem gleichen Brandgut nicht, somit wird die Temperaturerhöhung primär vom GER und dem Wärmeverlust beeinflusst. Der Wärmeverlust hängt von der Ofentemperatur ab. Die sich jetzt in der Reaktionszone einstellende Temperatur ist die Verbrennungstemperatur, welche bei Verbrennungsversuchen ohne externe Wärmezuführung der Flammentemperatur entspricht.

Aufgrund der hohen Wärmekapazität des Ofens ist diese Temperatur schwer meßbar. Selbst die Wärmekapazität des Meßfühlers (Inconel Mantelthermoelement, NiCrNi, Ø 1 mm, B+B Thermotechnik) verzögert den Meßwertanstieg, so daß zuverlässige Aussagen über die absolute Temperatur der Brandgase nicht möglich sind. Warnatz (1997) beschreibt, daß in solchen Fällen die gemessene Temperatur um mehrere hundert Kelvin von der Temperatur des Brandgases abweichen kann. Zusatzversuche haben ergeben, daß sich der Meßwert des verwendeten Meßfühlers ca. alle 7 s dem Sollwert um 50 % annähert (Abbildung 32).

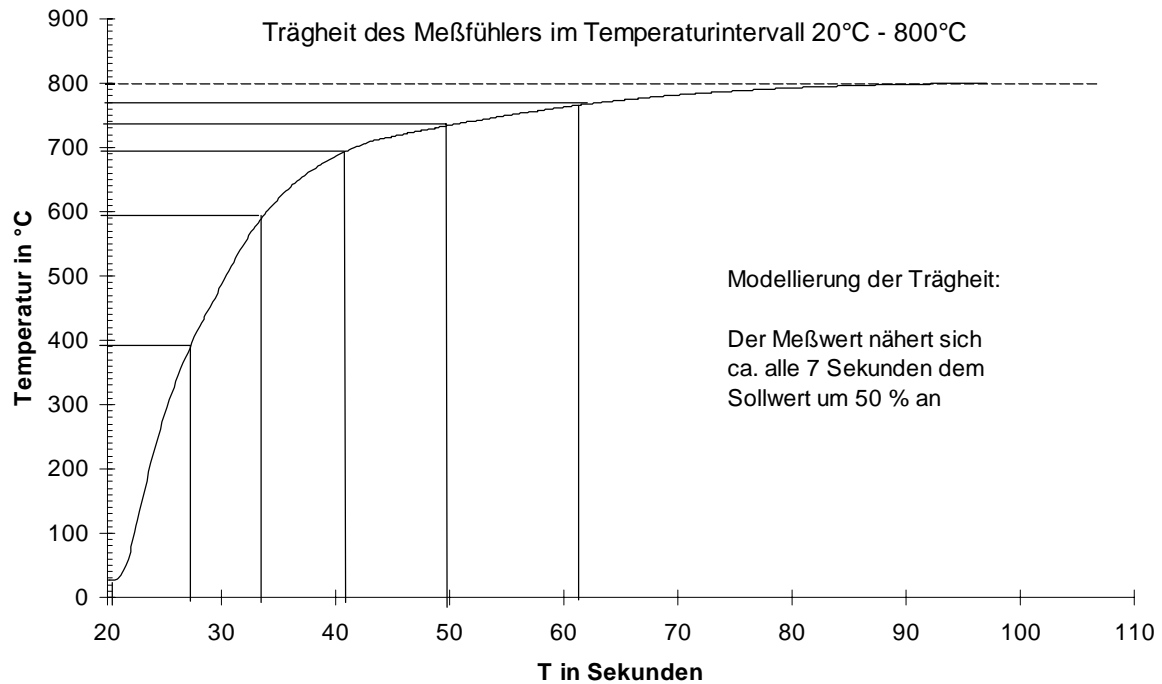


Abbildung 32: Trägheit des verwendeten Meßfühlers

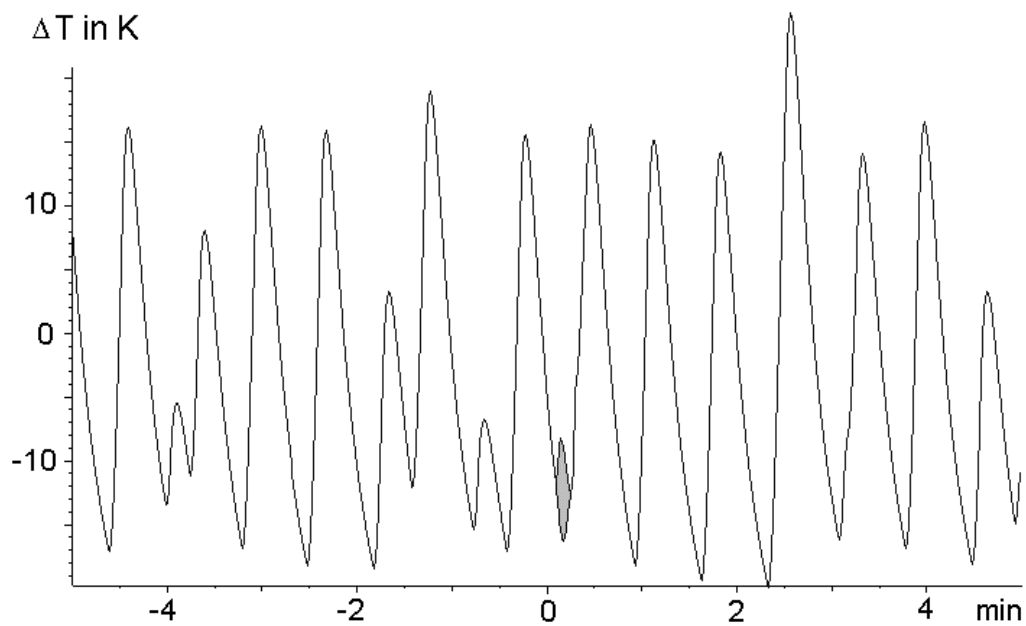


Abbildung 33: Temperaturverlauf während der Verbrennung von 10 mg Pyramin DF, 800 °C , Fluß: 100 mL/min synthetische Luft, Einschub des Quarzschiffchens bei 0 min, Temperaturerhöhung durch die Verbrennung ist grau eingefärbt

Ein weiteres meßtechnisches Problem liegt in der Temperaturregelung des Ofens begründet. Die eingestellte Temperatur wird über einen Regelkreis innerhalb einer Toleranzgrenze konstant gehalten (Abbildung 33).

Die Temperaturschwankungen liegen bei ~ 30 K. Die Änderung der Temperatur aufgrund der Verbrennung geht in dieser Schwankung unter.

Zur Lösung dieses Problems wurde die Ofenheizung kurz vor Versuchsbeginn ausgeschaltet und die Meßwerte um die Abkühlung des Ofens während des Versuches korrigiert. Der resultierende Temperaturverlauf einer Verbrennung von 10 mg Pyramin DF bei 785°C und 100 mL/min synthetischer Luft ist in Abbildung 34 dargestellt.

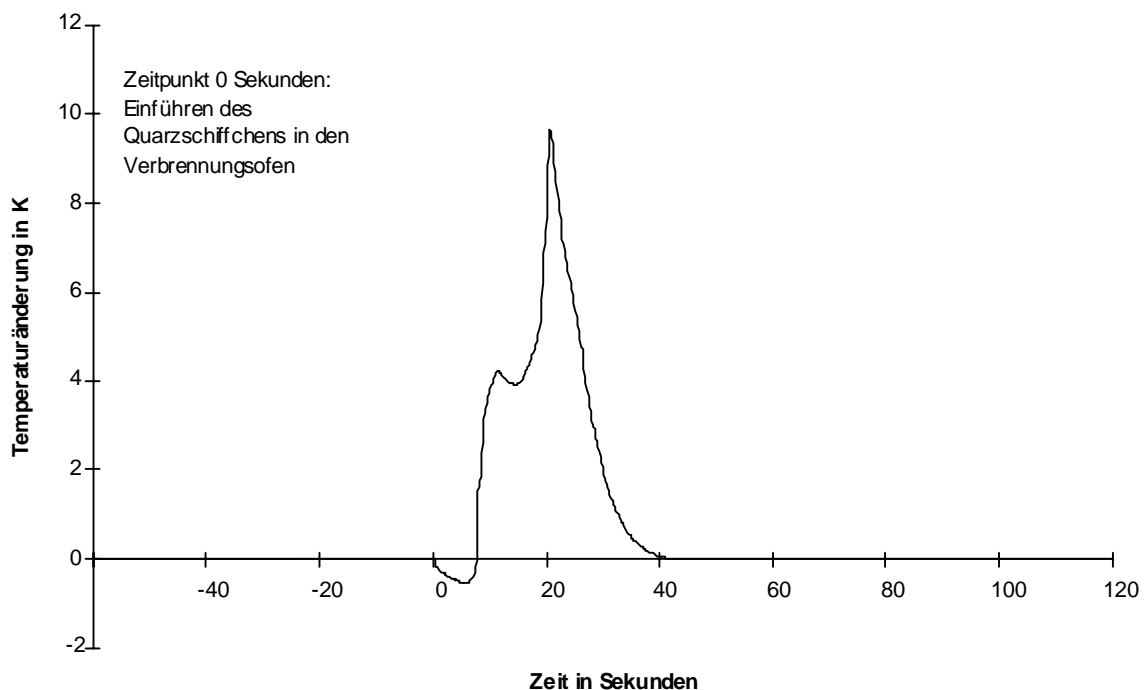


Abbildung 34: Temperaturverlauf oberhalb des Schiffchens bei der Verbrennung von Pyramin DF, 785°C und 100 mL/min synthetische Luft

In der Abbildung 34 ist ab dem Zeitpunkt T_0 die Abkühlung durch das Quarzschiffchen zu erkennen. Der anschließende Temperaturanstieg verläuft in 2 Phasen und beträgt im Maximum etwa 10 K.

Vor dem Hintergrund der erheblichen Trägheit des Meßfühlers kann somit angenommen werden, daß die tatsächliche Temperatur innerhalb eines räumlich eng begrenzten Bereiches deutlich über der Ofentemperatur liegt.

Der Einfluß der gewählten Temperatur auf den Brandverlauf bei der Durchführung von Mikroverbrennungen liegt somit primär in der Pyrolyse und der Verdampfung des Brandgutes in die Gasphase. Die Wahl einer höheren Temperatur bewirkt einen schnelleren Übergang und resultierend daraus eine höhere Massenstromdichte in der Gasphase (Abbildung 35).

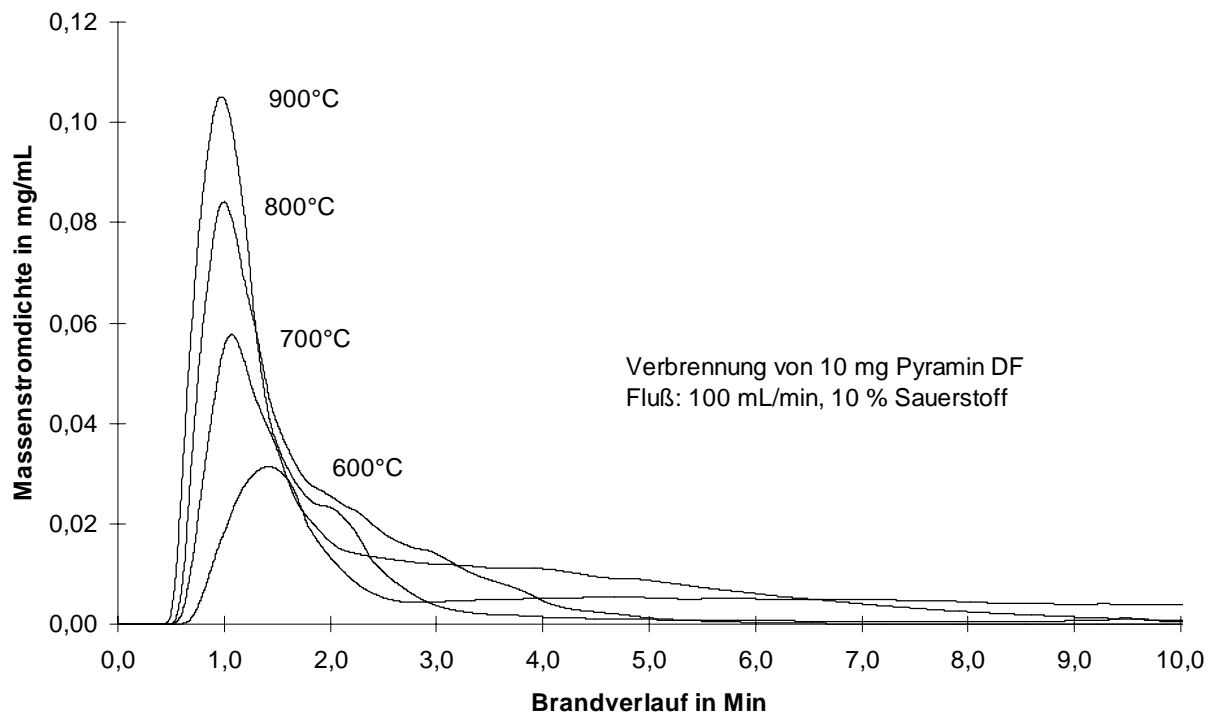


Abbildung 35: Massenstromdichte in Abhängigkeit von der Temperatur

Das hat zur Folge, daß Verbrennungen bei höheren Temperaturen zu einem höheren Äquivalenzverhältnis führen. Die Verbrennung wird fetter, die freigesetzte Wärmemenge steigt und ggf. reicht der angebotene Sauerstoff nicht zur vollständigen Oxidation aus und es entstehen zunehmend pyrolytische Produkte.

Innerhalb der hier betrachteten Parameter (Temperatur zwischen 600 und 900 °C und Fluß konstant 100 mL/min) steigt das Äquivalenzverhältnis mit zunehmender Temperatur linear an (Abbildung 36).

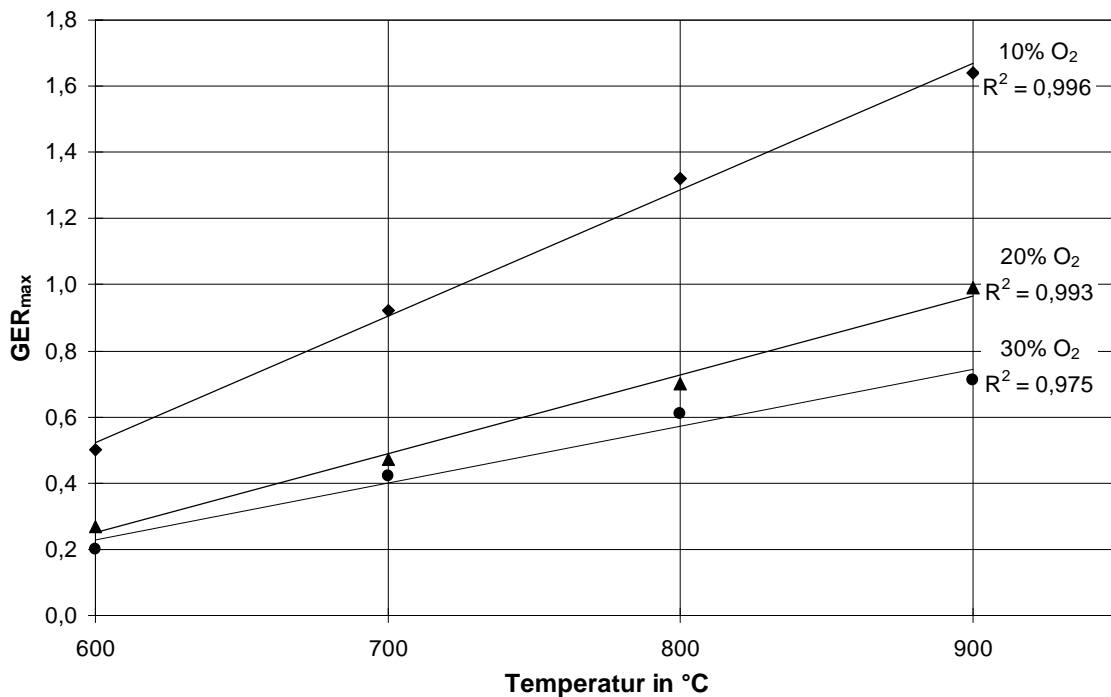


Abbildung 36: Einfluß der Temperatur und des Sauerstoffgehaltes der Verbrennungsluft auf das Äquivalenzverhältnis

Desweiteren bewirkt eine höhere Temperatur einen geringeren Wärmeverlust bei der Verbrennung und ggf. die leichtere Überwindung der Aktivierungsenergie für die Zündung des Gemisches in der Gasphase.

Eine Rückstrahlung der Verbrennungswärme auf das Brandgut, welche bei Realbränden eine wichtige Rolle bei der Brandentwicklung spielt, ist bei Mikroverbrennungen aufgrund der massiven externen Energiezufuhr von untergeordneter Bedeutung.

Zur Kontrolle dieser Aussage wurden die Abbrandraten bei Verbrennungen mit unterschiedlichem Sauerstoffgehalt der Verbrennungsluft (10 %, 20 % und 30 %) bei gleichbleibendem Gesamtfluß ermittelt und die zugehörigen Massenstromdichten berechnet. Bei höherem Sauerstoffangebot ist die Umsetzung durch die Verbrennung höher und mehr Energie wird in Form von Wärme freigesetzt. Strahlt diese Wärme auf das Brandgut zurück, so hat der Sauerstoffgehalt einen Einfluß auf die Massenstromdichte. Wie aus Abbildung 37 zu entnehmen ist, kommt dieser Effekt erst bei einem Sauerstoffgehalt von 30 % zum Tragen.

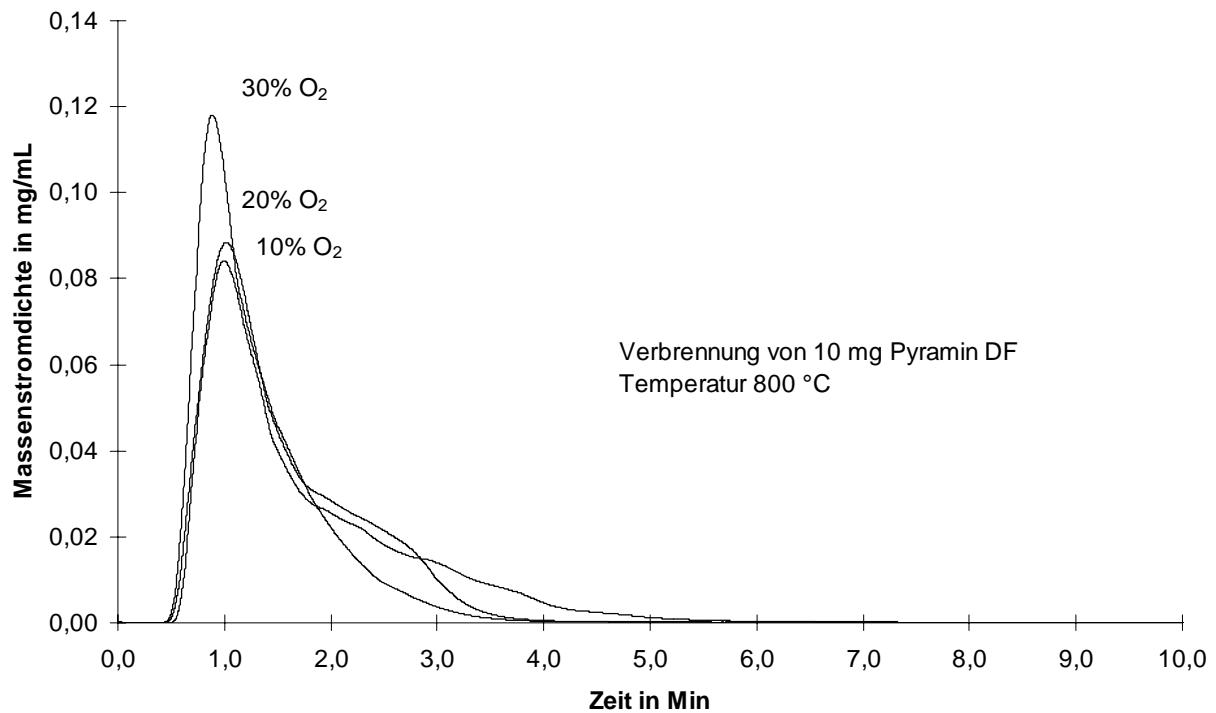


Abbildung 37: Massenstromdichte in Abhängigkeit des Sauerstoffgehaltes

Der Beitrag der Wärmerückstrahlung läßt sich auch aus Abbildung 36 herleiten. Der Beitrag der Ofentemperatur zum GER ($\Delta\phi/K$) nimmt mit steigendem Sauerstoffgehalt ab ($0,00382\text{ K}^{-1}$ bei 10 % O₂, $0,00239\text{ K}^{-1}$ bei 20 % O₂ und $0,00172\text{ K}^{-1}$ bei 30 % O₂). Bei niedrigen Temperaturen scheint die Wärmerückstrahlung der Verbrennung somit einen Beitrag zum Phasenübergang zu leisten.

In Abbildung 38 sind die in diesem Kapitel diskutierten Zusammenhänge noch einmal grafisch zusammengefaßt. Die zentrale Bedeutung des Äquivalenzverhältnisses für das zu erwartende Schadstoffprofil bei einer Verbrennung liegt darin begründet, daß die Faktoren „Einwaage“, „Sauerstoffangebot“ und „Ofentemperatur“ durch das Äquivalenzverhältnis wiedergegeben werden.

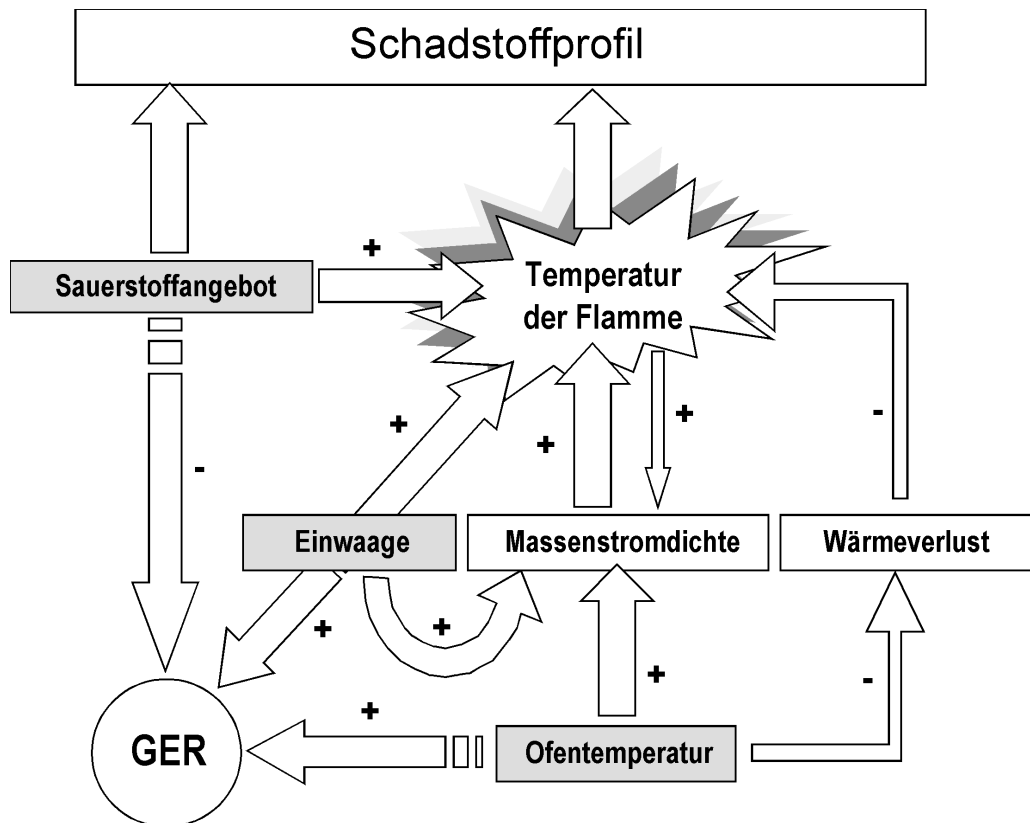


Abbildung 38: Einflußfaktoren auf das Schadstoffprofil innerhalb der experimentellen Parameter, (-) korreliert negativ, (+) korreliert positiv

5.1.4 Optimierung der Probenahme bei den Mikroverbrennungsversuchen

5.1.4.1 Auswahl der Sorptionsröhrchen

Für die Sorption der entstehenden Brandgase werden Probenahmeröhrchen der Firma SKC verwandt. Der einheitliche Druckabfall dieser Röhrchen gewährleistet reproduzierbare Ergebnisse. Vergleichsuntersuchungen zur Ermittlung eines geeigneten Sorbensmaterials wurden am Beispiel der Verbrennung von Pyramin DF mit den Sorptionsmaterialien Aktivkohle, Kieselgel und Tenax durchgeführt. In Tabelle 19 sind die Versuchsbedingungen aufgeführt.

Tabelle 19: Versuchsbedingungen bei den Verbrennungen zur Auswahl der Sorptionsröhrchen

Einwaage:	5 mg Pyramin DF	1. Röhrchen:	Probetube
Fluß:	200 mL/min synthetische Luft	2. Röhrchen:	Probetube
Temperatur:	600°C	Durchbruch:	Aktivkohle
basischer Wäscher:	10 mL 0,1 M NaOH	Verbrennungszeit:	5,0 min
Eluent:	2 · 1 mL Aceton	Nachlauf:	5,0 min

Das Brandgut zündet unter obigen Bedingungen nicht, es entstehen pyrolytische Produkte in hohen Konzentrationen. Die Auswertung erfolgte anhand charakteristischer Verbindungen, die bei der Verbrennung von Chloridazon entstehen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 39 dargestellt.

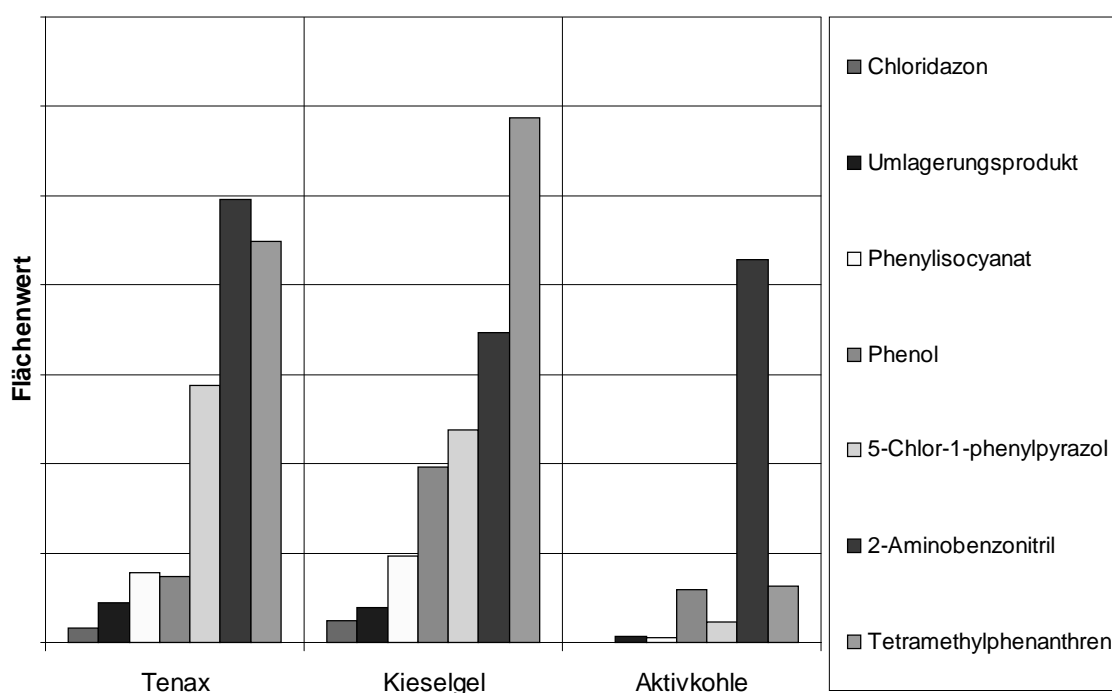


Abbildung 39: Vergleich der Sorptionsröhrchen

Tenax und Kieselgel scheinen für die Sammlung der Brandgase gleichermaßen gut geeignet. Die Rückhaltekraft von Kieselgel ist bei fast allen Verbindungen etwas besser. Aktivkohle ist aus der Literatur als hervorragendes Sammelmedium bekannt. Insbesondere planare Moleküle werden gut sorbiert. Bei den eigenen Untersuchungen wurden mit Aktivkohle die schlechtesten Sorptionsraten gefunden. Für die Desorption aromatischer Verbindungen von Aktivkohle müssen die

π - π -Wechselwirkungen gelöst werden. Hierzu werden aromatische Lösungsmittel verwendet. Als Zusatzversuch wurde die Desorption mit siedendem Toluol als Elutionsmittel wiederholt. Insbesondere bei polaren Verbindungen ist die Extraktion auch mit heißem Toluol ungeeignet (Phenol und Aminobenzonitril). Lediglich Chloridazon als Ausgangsverbindung und das Umlagerungsprodukt (vgl. Kap. 5.2.1.1) werden nennenswert besser eluiert.

Anhand dieser Verbrennungsversuche wurde auch das Durchbruchverhalten der Säulen untersucht (Abbildung 40, Abbildung 41). Während bei Kieselgel die erste Säule noch einen signifikanten Durchbruch zeigt, so ist von der 2. auf die 3. Säule kaum noch ein Durchbruch feststellbar.

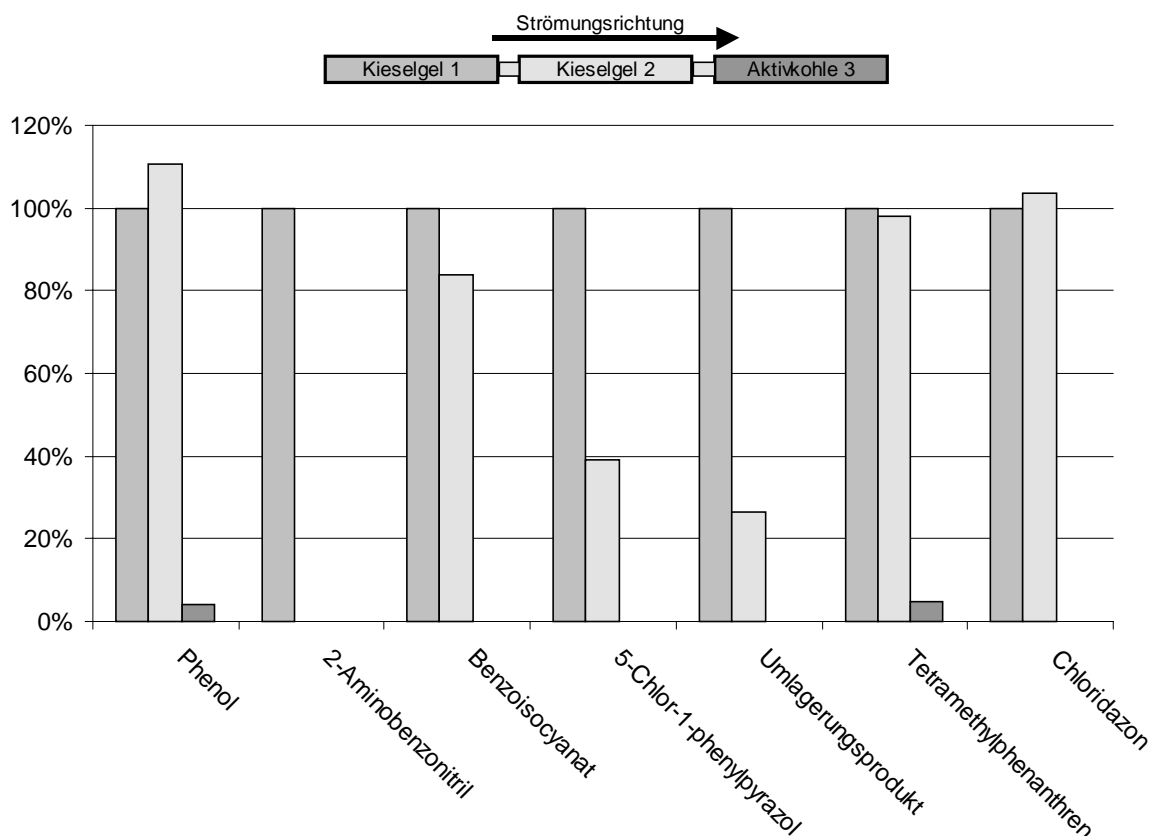


Abbildung 40: Durchbruchverhalten von Kieselgel

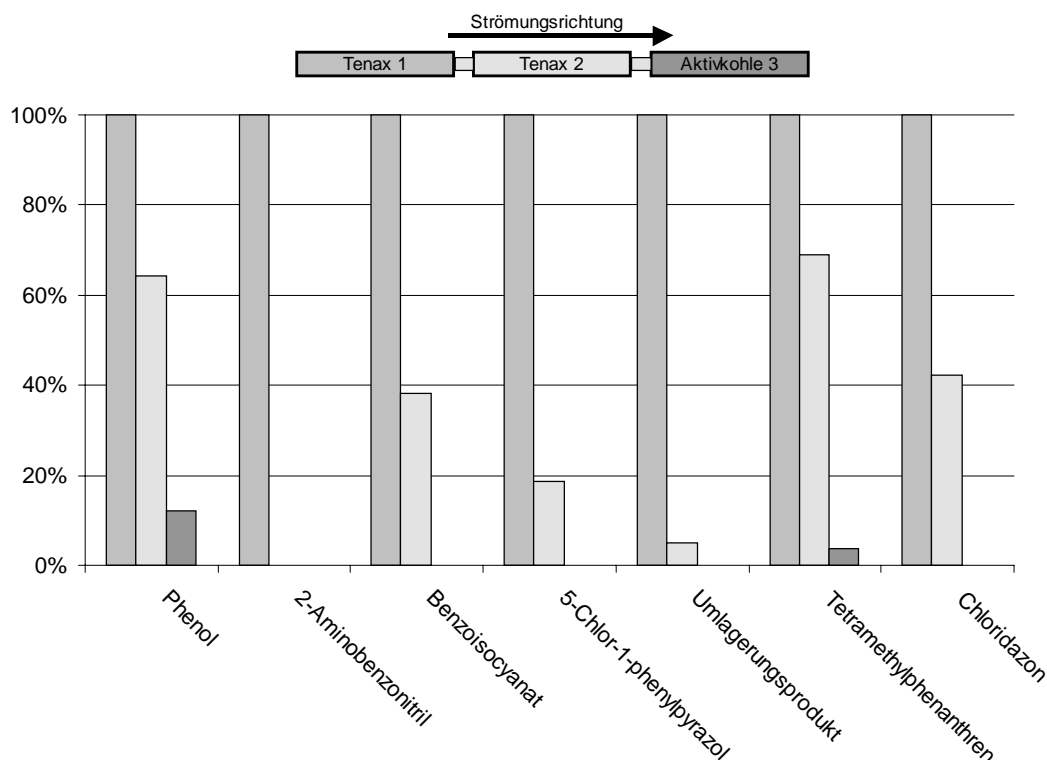


Abbildung 41: Durchbruchverhalten von Tenax

Für die weiteren Versuche wurden Tenax und Kieselgel als Sorptionsmaterialien verwendet, wobei je ein Tenax- und Kieselgelröhrchen als Sammelphase dienten und je ein Tenax- und Kieselgelröhrchen als Durchbruchskontrolle.

5.1.4.2 Auswahl des Elutionsmittels

Neben der Wahl der Adsorptionsröhrchen spielt auch das zur Elution gewählte Lösungsmittel eine entscheidende Rolle. Vergleichende Untersuchungen wurden mit Ethylacetat, Aceton und Heptan durchgeführt.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 42 dargestellt. Heptan ist als Elutionsmittel ungeeignet. Aceton und Ethylacetat unterscheiden sich nur geringfügig. Für die folgenden Untersuchungen wurde Ethylacetat zur Elution ausgewählt, da Aceton unter ungünstigen Bedingungen als Triplettensensibilisator photochemische Reaktionen induzieren kann, bzw. primäre Amine mit Aceton in der Probenlösung zu Schiffchen Basen reagieren (Kolb 1994).

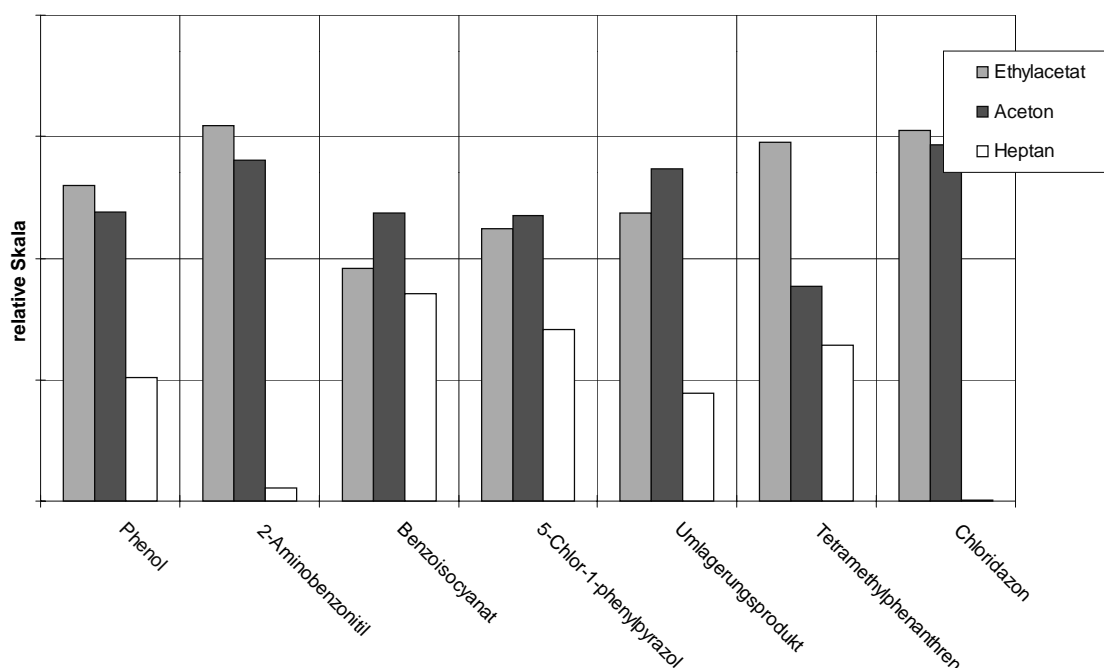


Abbildung 42: Vergleich der Elutionsmittel

5.1.5 Überprüfung der Reproduzierbarkeit

Bedingt durch den verhältnismäßig hohen apparativen und zeitlichen Aufwand eines Verbrennungsexperimentes wurden die Versuche in der Regel ohne Wiederholung durchgeführt. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wurde das technische Pflanzenschutzmittel Corbel mit dem Wirkstoff Fenpropimorph in insgesamt drei Experimenten bei 600 °C und 20 % Sauerstoff verbrannt. Zwischen den Verbrennungen wurde der Ofen auf 950 °C aufgeheizt und Rückstände im reinen Sauerstoff ausgebrannt. Anschließend wurde die Apparatur für 10 min bei der Versuchstemperatur (hier 600 °C) equilibriert und der nächste Versuch durchgeführt. Diese Vorgehensweise wurde bei allen Versuchen eingehalten.

Die durchschnittliche Abweichung der Versuche in Prozent vom Mittelwert liegt zwischen 14 und 18 % (vgl. Anhang, Tabelle 8.2.1). Eine Ausnahme bildet das leichtflüchtige Benzaldehyd⁹, welches bei einem Mittelwert von 3.020 µg/g eine Abweichung von 44 % aufweist. Die für die Durchführung von Mikroverbrennungsversuchen geforderte Reproduzierbarkeit erscheint somit gewährleistet.

⁹ Benzaldehyd hat einen Dampfdruck von 1,3 hPa bei 26 °C (Merck, 1998).

5.2 Ergebnisse der Brandgasuntersuchungen

Mit der in Kapitel 5.1 vorgestellten Verbrennungsapparatur wurden insgesamt neun unterschiedliche Pflanzenschutzmittel auf ihre Schadstoffprofile untersucht. Pyramin DF und Diuron wurden bei unterschiedlichen Temperaturen und Sauerstoffgehalten der Verbrennungsluft untersucht. Aus den Ergebnissen dieser Verbrennungen wurden die Versuchsparmeter für die weiteren Untersuchungen abgeleitet.

5.2.1 Pyrolyse- und Brandfolgeprodukte von Pyramin DF

5.2.1.1 Hauptverbrennungsprodukte von Pyramin DF

Bei der Verbrennung von Pyramin DF entstehen eine Vielzahl verschiedener organischer Verbindungen, die aus der Struktur der Ausgangsverbindung abgeleitet und einer zunehmenden Fragmentierung zugeordnet werden können.

Bei nur geringer thermischer Belastung (niedrige Temperaturen und kurze Verweilzeiten) wird ein Produkt beobachtet, dessen Massenspektrum sehr stark dem Spektrum von Chloridazon ähnelt. Die fast identischen Spektren können durch folgende Umlagerungsreaktion erklärt werden (Abbildung 43):

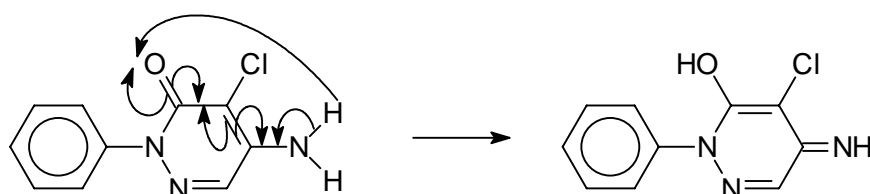


Abbildung 43: Umlagerung von Chloridazon unter thermischer Belastung

Diese Umlagerung führt zur Bildung einer protischen Hydroxylgruppe, die mit Hilfe von Trimethylsulfoniumhydroxid (TMSH) verestert werden kann (Müller 1990). Die Derivatisierung führt zu einer Verschiebung des Molpeaks um 14 Masseneinheiten im Massenspektrum (Abbildung 44 und Abbildung 45).

Die Interpretation des Massenspektrums ergibt folgende Zuordnung:

m/z (%) = 235 (62, $[M^{+}]$); 234 (25, $[M]^{+}-1$); 236 (16, $[M]^{+}+1$); 237 (21, $[M]^{+}+2$);
 105 (33, $[M-C_5H_5NOCl]^{+}$); 106 (3, $[M-C_5H_5NOCl]^{+}+1$); 102 (35, $[M-C_3H_4ClN_2O]^{+}$);
 77 (100, $[M-C_5H_5N_3OCl]^{+}$).

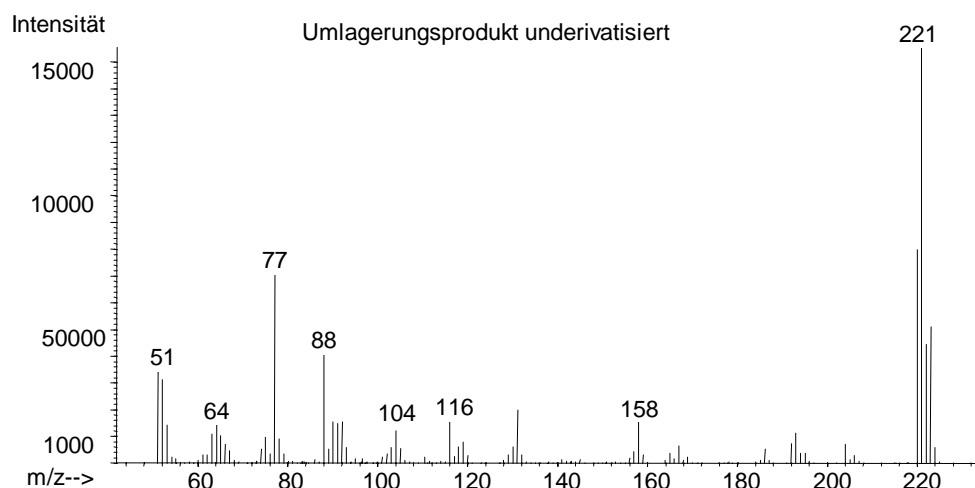


Abbildung 44: Massenfragmentogramm des Umlagerungsproduktes von Chloridazon

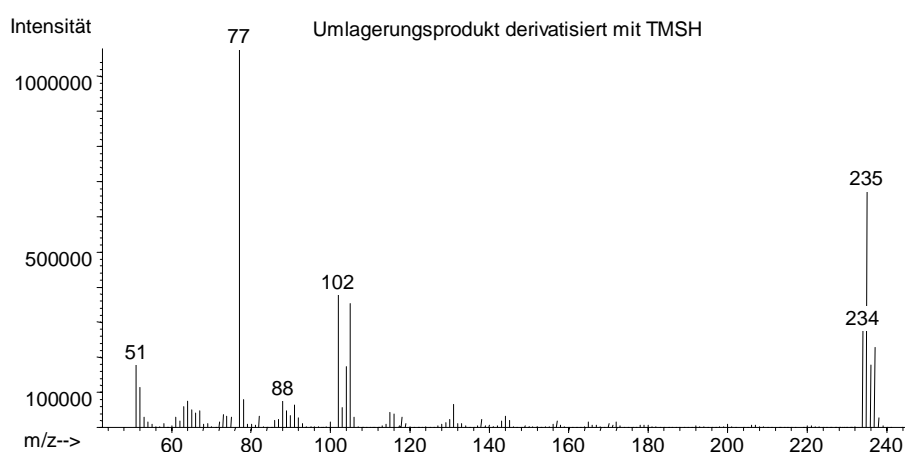


Abbildung 45: Massenfragmentogramm des Umlagerungsproduktes nach der Derivatisierung

Die Ausgangsverbindung wird durch TMSH nicht umgesetzt. Die Identifikation des Produktes erfolgte somit als Konstitutionsisomeres der Ausgangsverbindung.

Bei stärkerer thermischer Belastung entstehen zunehmend Produkte, die keine direkten Strukturmerkmale von Chloridazon mehr aufweisen, sondern aus intermediär auftretenden Verbindungen oder Radikalen in der Gasphase zu neuen Verbindungen reagieren. Die Hauptverbrennungsprodukte, die hierbei entstehen, sind in Abbildung 46 dargestellt. Als wichtige Intermediate lassen sich aus der Struktur der Produkte das Phenylradikal, Ammoniak und das Cyanidradikal ableiten. Die Verbindungen, die

durch eine Reaktion der Zwischenprodukte entstehen, sind Benzonitril, Anilin und Phenol. Einige Verbindungen reagieren zu Sekundärprodukten weiter. So entsteht aus Benzonitril in nachgelagerten Reaktionen Dicyanbenzol oder aus Anilin Aminobenzonitril.

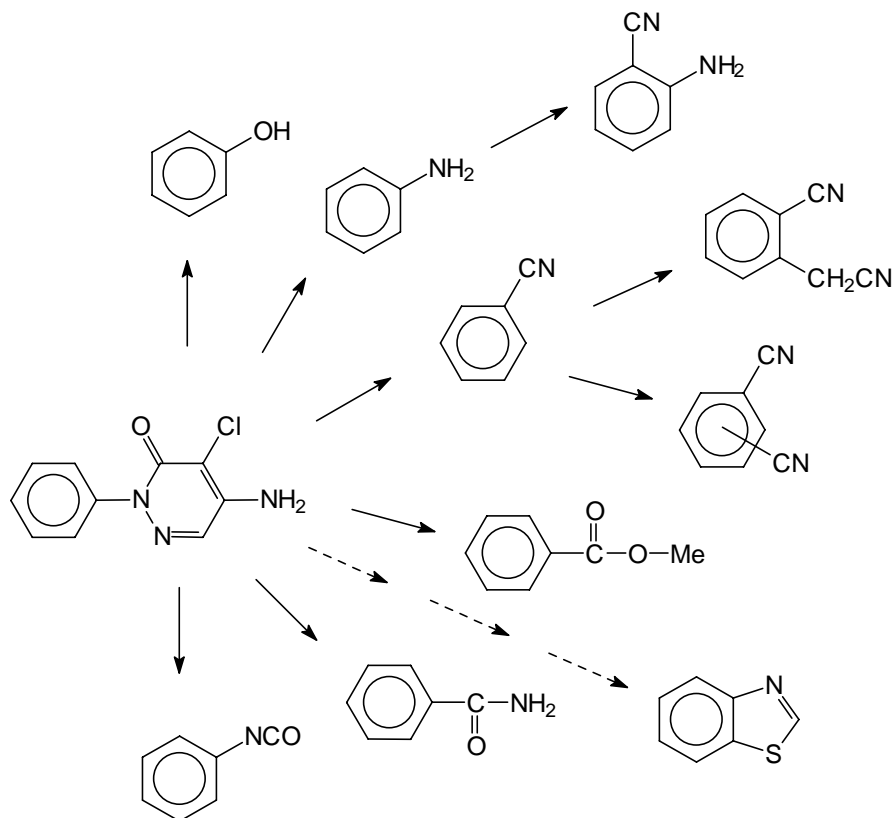
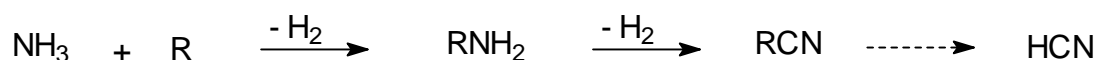


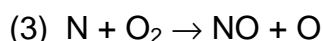
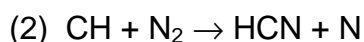
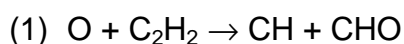
Abbildung 46: Brandfolgeprodukte aus der Verbrennung von Pyramin DF

Bei der mechanistischen Betrachtung der Bildung von Brandfolgeprodukten kommen Radikalreaktionen die größte Bedeutung zu. Die durch thermischen Bindungsbruch entstehenden Radikale können in Kettenreaktionen (z. B. H-Abstraktion) zu weiteren Radikalen führen oder durch Rekombinationsreaktionen neue Verbindungen bilden. Bei der Verbrennung von Chloridazon kommt dem Cyanidradikal als Intermediat eine zentrale Rolle zu. Theoretisch kann der Stickstoff sowohl aus der Verbrennungsluft als auch aus dem organischen Molekül stammen. Untersuchungen von Jahnson (1991) haben gezeigt, daß die stabile CN-Bindung in organischen Molekülen meist erhalten bleibt und die sukzessive Abspaltung von Wasserstoff, bzw. Kohlenwasserstoff-Resten zur Bildung von HCN führt. Bei einigen Verbindungen (Nitrilen) geht der Abspaltung eine intramolekulare Umlagerungsreaktion voraus (Morikawa 1978). Eine dritte Möglichkeit der HCN-Bildung besteht aus der Reaktion von entstandenem

Ammoniak mit nicht stickstoffhaltigen Verbindungen. Morikawa schlägt folgenden Bildungsmechanismus vor:



Bei den im Verbrennungsrohr im Labormaßstab durchgeführten Experimenten handelt es sich im Falle der CN-Bildung ausschließlich um „chemisches CN“, welches aus dem Stickstoff des thermisch zersetzten Moleküls entsteht. Für die Bildung von „thermischem CN“, welches aus N₂ aus der Verbrennungsluft mit Hilfe von CH-Radikalen, dem sogenannten „Prompt-NO“ und O₂ entsteht, sind Temperaturen >> 1200 K erforderlich, da sie die Spaltung der sehr stabilen Dreifachbindung des N₂ voraussetzt (Gardiner 1982):



Der Cyanwasserstoff gilt auch als wichtiges Zwischenprodukt bei der Bildung von NO aus Stickstoffverbindungen. Der Mechanismus ist nicht bekannt.

In den Untersuchungen wurde auch die Verbindung Benzothiazol als Brandfolgeprodukt von Pyramin DF identifiziert. Chloridazon selbst enthält keinen Schwefel. Das Handelsprodukt Pyramin DF enthält aber Natrium-Ligninsulfonat als Formulierhilfe, welches zur Bildung von Schwefelheterocyclen führt.

In Tabelle 20 ist die Verteilung der untersuchten Substanzen auf die Sammelpfade aufgeführt. Die polaren Verbindungen werden erwartungsgemäß durch den basischen Wäscher zurückgehalten. Die Dicyanbenzole finden sich vollständig auf den Sorptionsröhrchen. Hier ist kein signifikanter Durchbruch festzustellen. Lediglich Benzothiazol und die nicht identifizierte Verbindung [U1] (vgl. Anhang, Abbildung A.1) zeigen einen Durchbruch von > 15 %.

Tabelle 20: Verteilung der untersuchten Substanzen auf die Sammelpfade

Substanz	BW	Sammel	Kontrolle
1,3-Dicyanbenzol	1 %	98 %	1 %
1,4-Dicyanbenzol	1 %	96 %	3 %
1,2-Dicyanbenzol	4 %	95 %	1 %
Phenylisocyanat	13 %	74 %	13 %
2-Cyanphenylacetonitril	15 %	71 %	14 %
Chloridazon	27 %	65 %	8 %
Chloridazon Umlagerung	26 %	63 %	11 %
nicht identifiziert [U1]	0 %	61 %	39 %
2-Aminobenzonitril	44 %	53 %	3 %
Benzothiazol	27 %	40 %	33 %
Anilin	71 %	23 %	6 %
Phenol	89 %	6 %	5 %
Benzonitril	99 %	1 %	0 %
Benzamid	100 %	0 %	0 %
Benzoessäuremethylester	100 %	0 %	0 %

5.2.1.2 Einfluß der Versuchsparameter auf das Schadstoffprofil

Die Konzentrationen der in Abbildung 46 vorgestellten Brandfolgeprodukte sind stark von den gewählten Randparametern der Brandsimulation abhängig. Der primär entscheidende Faktor für das Schadstoffprofil ist, ob das Gemisch während des Versuches überhaupt zündet. In Abbildung 47 sind die Konzentrationen der Hauptverbrennungsprodukte von Pyramin DF bei der Verbrennung bei 700 °C mit zwei unterschiedlichen Sauerstoffgehalten der Verbrennungsluft dargestellt. Bei einem Sauerstoffgehalt von 20 % zündet das Gemisch unter den gegebenen Bedingungen, bei einem Gehalt von 10 % jedoch nicht. Erwartungsgemäß sinkt der Anteil organischer Verbrennungsprodukte um den Faktor 5 bis 10, wenn die Brandsimulation wirklich in einer Flamme abläuft. Dieser Effekt ist unabhängig vom eingesetzten Brandgut bei allen Untersuchungen zu beobachten. Bei der Simulation eines Brandszenarios im Labormaßstab ist es also von entscheidender Bedeutung, ob wirklich eine Verbrennung vorgelegen hat, oder ob es sich vielmehr um eine thermische Belastung oder Pyrolyse gehandelt hat. Zündet das Gemisch nicht, spielt der Sauerstoffgehalt der Verbrennungsluft bei den Versuchen mit Pyramin DF nur eine untergeordnete Rolle. Insbesondere vor dem Hintergrund der Zielsetzung, Prognosen über reale Brandszenarien machen zu wollen, ist das Vorhandensein einer Flamme von Bedeutung, da ansonsten die vorhergesagten Werte ggf. um eine Zehnerpotenz zu hoch sind.

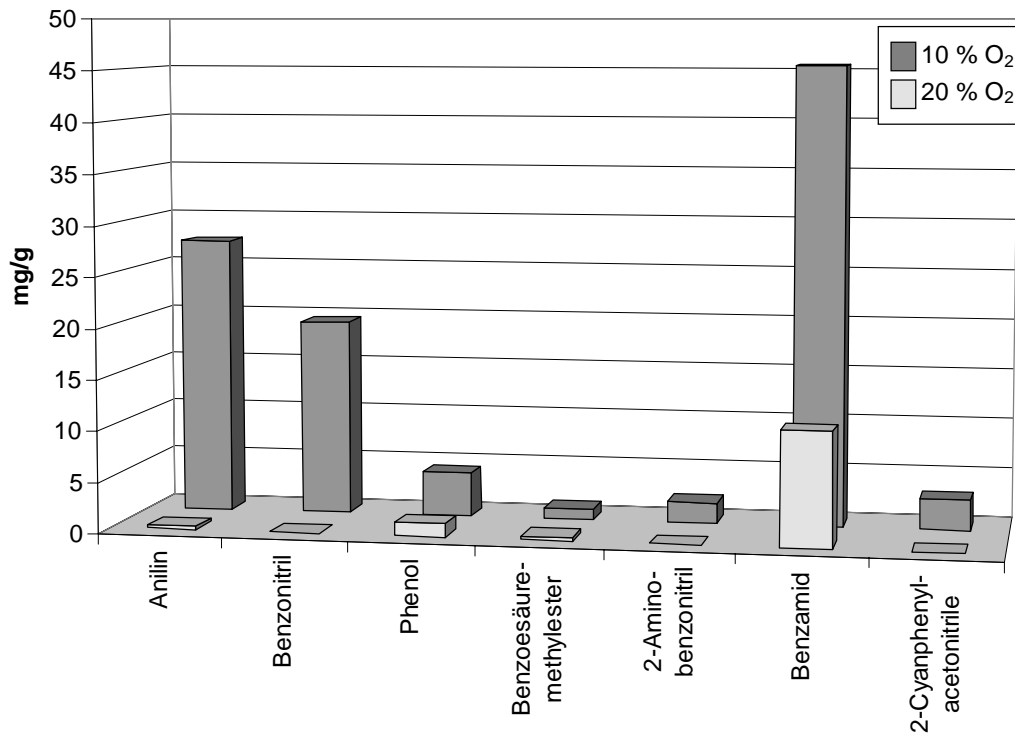


Abbildung 47: Konzentration der Brandfolgeprodukte von Pyramin DF

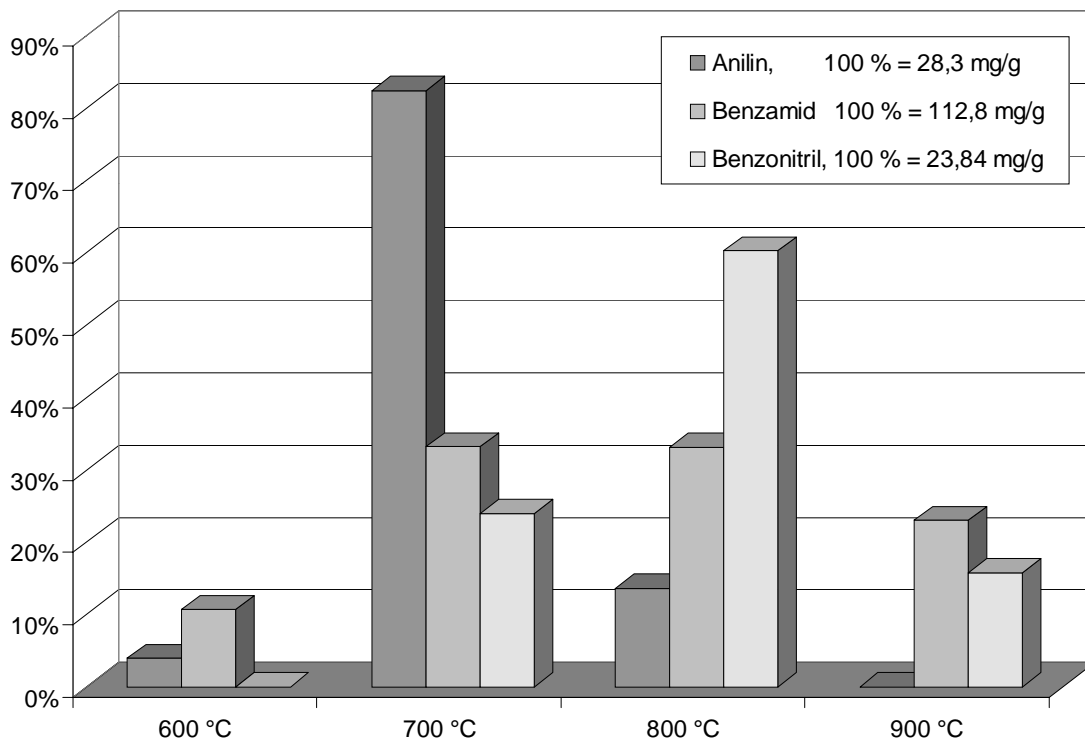


Abbildung 48: Konzentration ausgewählter Pyrolyseprodukte in Abhängigkeit von der Ofentemperatur, 0 % Sauerstoff

Werden die Brandsimulationen unter pyrolytischen Bedingungen (ohne Flamme) durchgeführt, ist eine starke Abhängigkeit von der gewählten Ofentemperatur zu beobachten (Abbildung 48).

Die Konzentration der organischen Produkte wird durch zwei Faktoren bestimmt. Zum einen steigt mit der Temperatur die Konzentration der Edukte in der Gasphase, zum anderen nimmt mit steigender Temperatur aber auch die Zersetzung der Produkte zu. Der über beide Effekte resultierende Konzentrationsverlauf ist typisch für pyrolytische Prozesse (Rosemann, 1998).

Zündet das Brandgut in der Verbrennungsapparatur, so ist das Schadstoffprofil vom Äquivalenzverhältnis abhängig. Mit steigendem Äquivalenzverhältnis nimmt die Konzentration an organischen Verbindungen im Brandgas zu (Abbildung 49 und Abbildung 50).

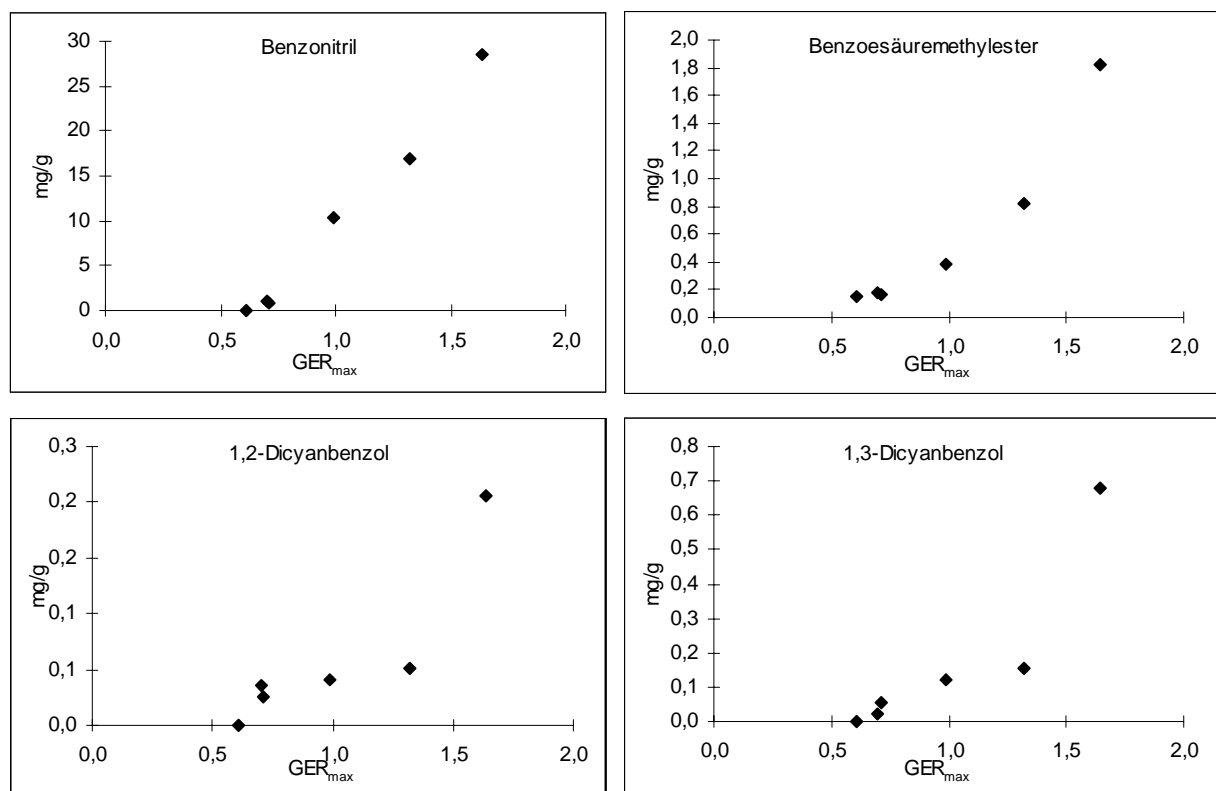


Abbildung 49 : Konzentration der Brandfolgeprodukte von Pyramin DF in Abhängigkeit vom GER (I)

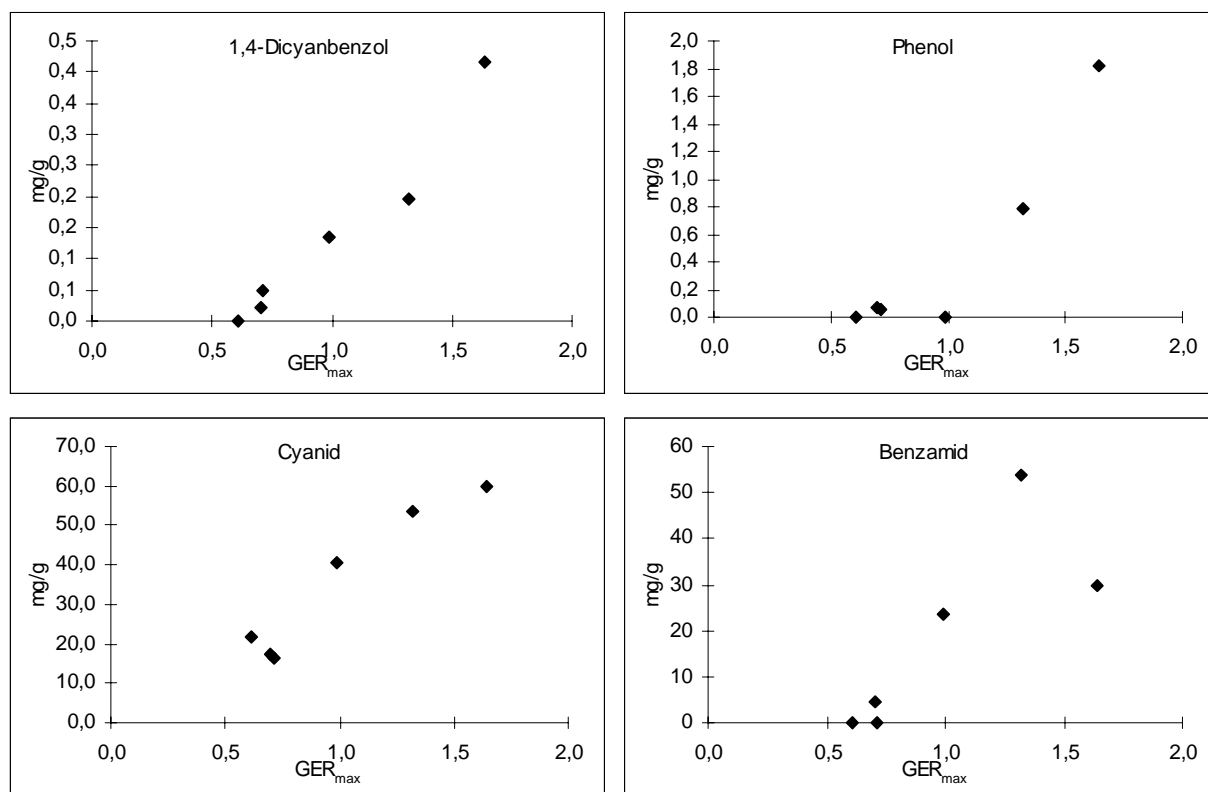


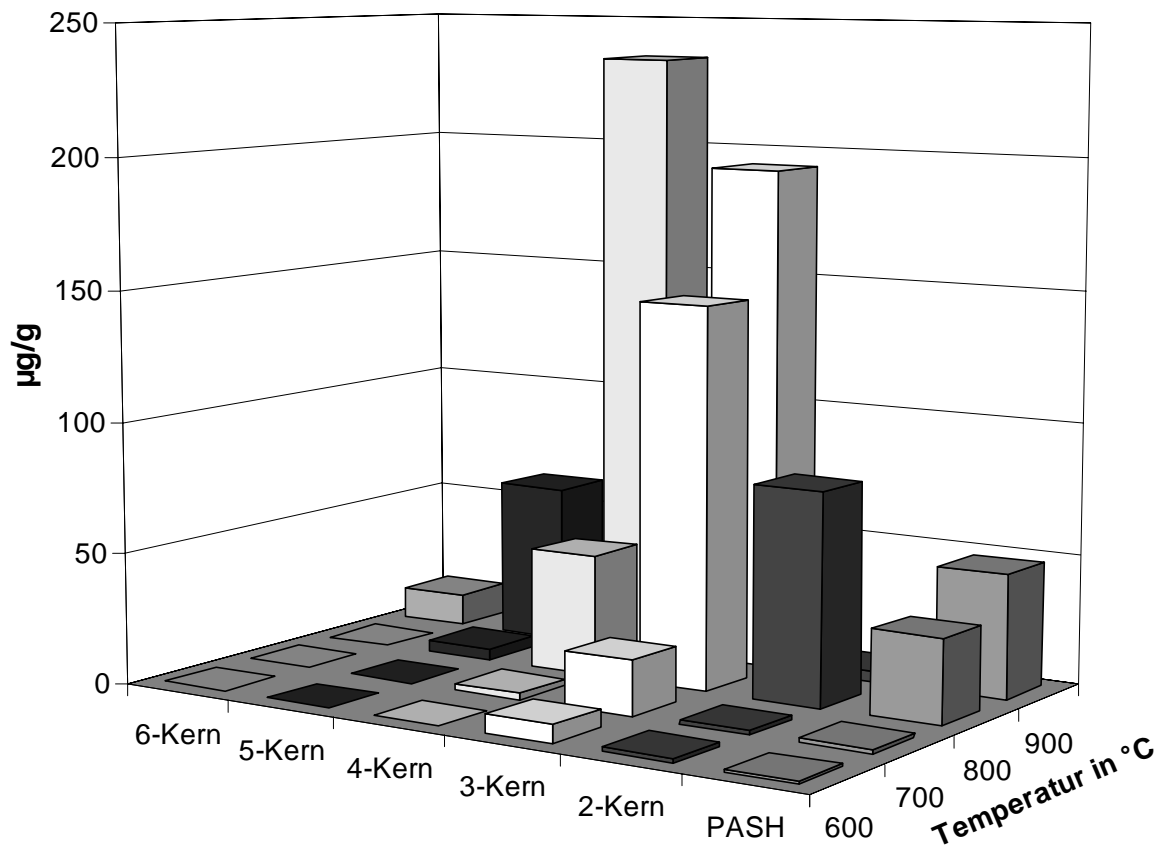
Abbildung 50: Konzentration der Brandfolgeprodukte von Pyramin DF in Abhängigkeit vom GER (II)

Die Konzentration von Benzonitril unter Sauerstoffmangelbedingungen (GER_{max} 1,64) liegt bei 28,4 mg/g und damit über den Werten aus den Pyrolyseversuchen (vgl. Abbildung 48). Obwohl es unter diesen Versuchsbedingungen zu einer Zündung des Brandgutes kommt, führt die extrem fette Verbrennung zu diesen hohen Konzentrationen. Die Konzentration der Brandfolgeprodukte bei der Verbrennung von Pyramin DF ist also primär vom Äquivalenzverhältnis abhängig. Die eingestellte Ofentemperatur beeinflusst im Brandfall (Versuch mit Zündung) lediglich die Massenstromdichte in der Gasphase und damit das GER.

Bei der Verbindung Benzamid sinkt die Konzentration bei einem GER_{max} 1,4 wieder ab.

Polyaromatische Kohlenwasserstoffe und polyaromatische Schwefelheterocyclen bilden sich unter pyrolytischen Bedingungen. Eine steigende Pyrolysetemperatur führt zu einer stärkeren Fragmentierung der Ausgangsverbindungen. Die Konzentration carbenoider Bausteine in der Gasphase steigt an. So ist auch erst ab einer Temperatur von 800 °C mit einer signifikanten Bildung von PAH zu rechnen (Abbildung 51). Der konzentrationsmindernde Effekt der Zersetzung bei steigender Temperatur spielt aufgrund der Stabilität der gebildeten Verbindungen keine, oder nur eine unter-

geordnete Rolle. Die Konzentrationsabnahme einzelner Indikatorverbindungen (2-Kern-Aromaten) bei steigender Temperatur, ist auf die Zunahme höherkondensierter Verbindungen zurückzuführen.



**Abbildung 51: PAH-Bildung bei der Pyrolyse von Pyramin DF, Einwaage 10 mg
Gesamtfluß 100mL/min, 0 % Sauerstoff**

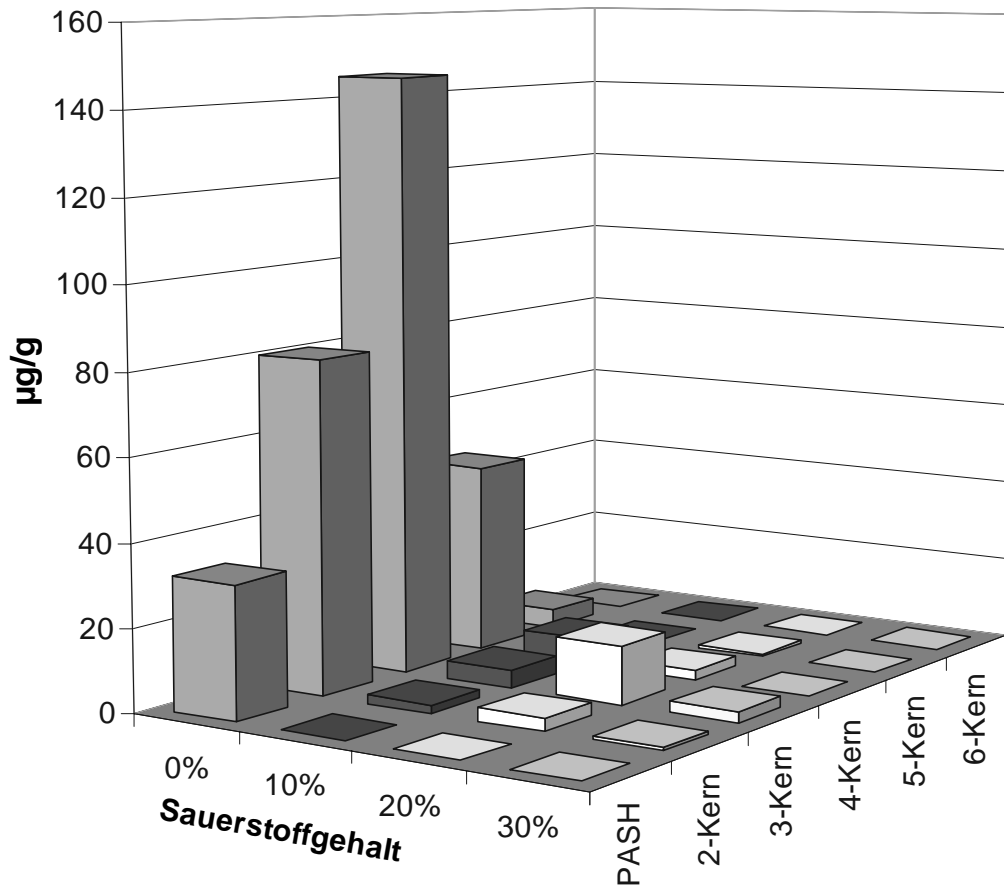


Abbildung 52: PAH-Bildung bei der Verbrennung von Pyramin DF, 800 °C, Einwaage 10 mg, Gesamtfluß 100 mL/min

Zündet das Brandgut in der Gasphase, so ist die resultierende PAH-Konzentration deutlich niedriger (Abbildung 52: 309 µg/g bei 0 % O₂, 21 µg/g bei 20 % O₂). Eine Abhängigkeit vom GER ist aufgrund der geringen Konzentrationen nicht nachweisbar. Eine Reduktion des Sauerstoffgehaltes und damit eine Erhöhung des GER scheint aber eine Verschiebung des Konzentrationsmaximums von 3- zu 4-Kern-Aromaten zu bewirken. Dies ist einsichtig, da die Konzentration der Kohlenwasserstoffe und Aromaten mit dem Äquivalenzverhältnis steigt.

Der Sauerstoffgehalt der Verbrennungsluft hat auch abgesehen von dem Effekt, der durch die Zündung des Gemisches hervorgerufen wird, einen Einfluß auf die PAH und PASH-Bildung. In Abbildung 53 sind die Konzentrationsverläufe der PAH und PASH bei zwei verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen dargestellt. Unter pyrolytischen Bedingungen ist erwartungsgemäß eine Zunahme der Bildungsrate zu beobach-

ten, die wie oben erwähnt durch die Zunahme thermischer Spaltprodukte erklärt werden kann. Enthält die Verbrennungsluft 20 % Sauerstoff, ist der Konzentrationsverlauf genau umgekehrt. Zum einen liegt dies in der Zündung des Gemisches begründet (Übergang von 700 °C auf 800 °C), zum anderen scheint der Sauerstoffgehalt aber auch einen weitergehenden Einfluß auf die Bildungsrate der PAH und PANH zu haben (600 °C auf 700 °C und 800 °C auf 900 °C). Die Konzentration der carbenoiden Fragmente, bzw. die Konzentration radikalischer Zwischenprodukte wird durch den anwesenden Sauerstoff deutlich erniedrigt, auch ohne Zündung des Gemisches in der Gasphase. Diese Konkurrenzreaktion der PAH und PASH-Bildung nimmt mit steigender Temperatur zu.

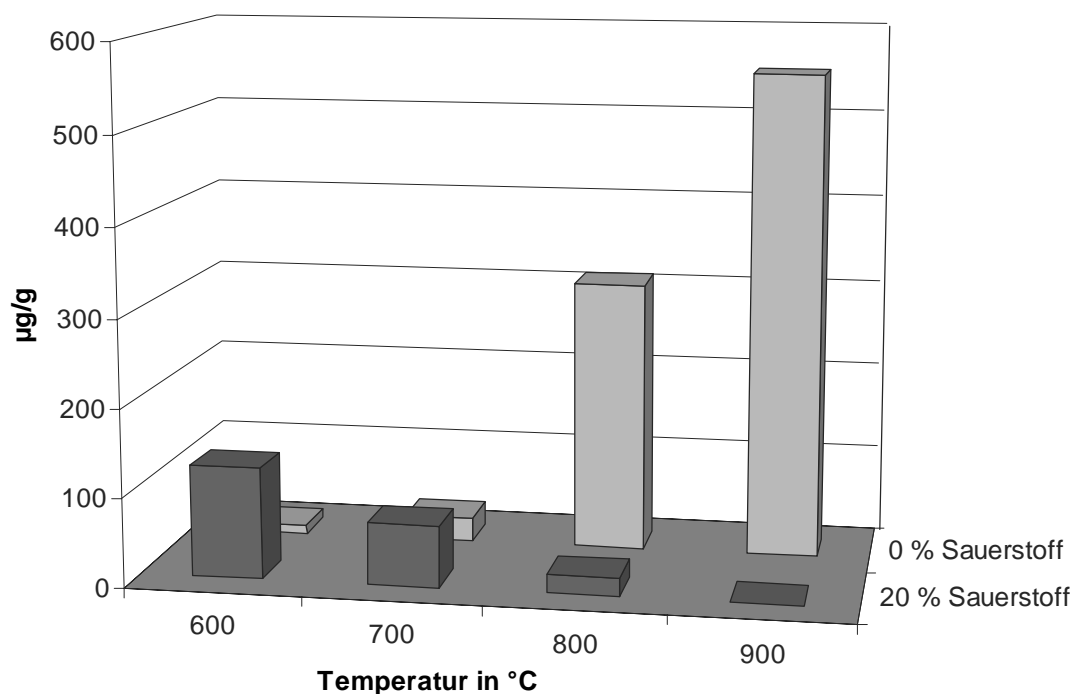


Abbildung 53: PAH- und PASH-Bildung in Abhängigkeit der Temperatur und des Sauerstoffgehaltes der Verbrennungsluft, Einwaage 10 mg, Gesamtfluß 100 mL/min

Die analogen Stickstoffheterocyclen sind thermisch weniger stabil. Die Abbildung 54 zeigt die Konzentrationsverläufe der ausgewählten PANH in Abhängigkeit von der Temperatur unter pyrolytischen Bedingungen. Bei 900 °C ist die resultierende Konzentration deutlich niedriger als bei 800 °C, d.h. die Zerfallsreaktionen überwiegen.

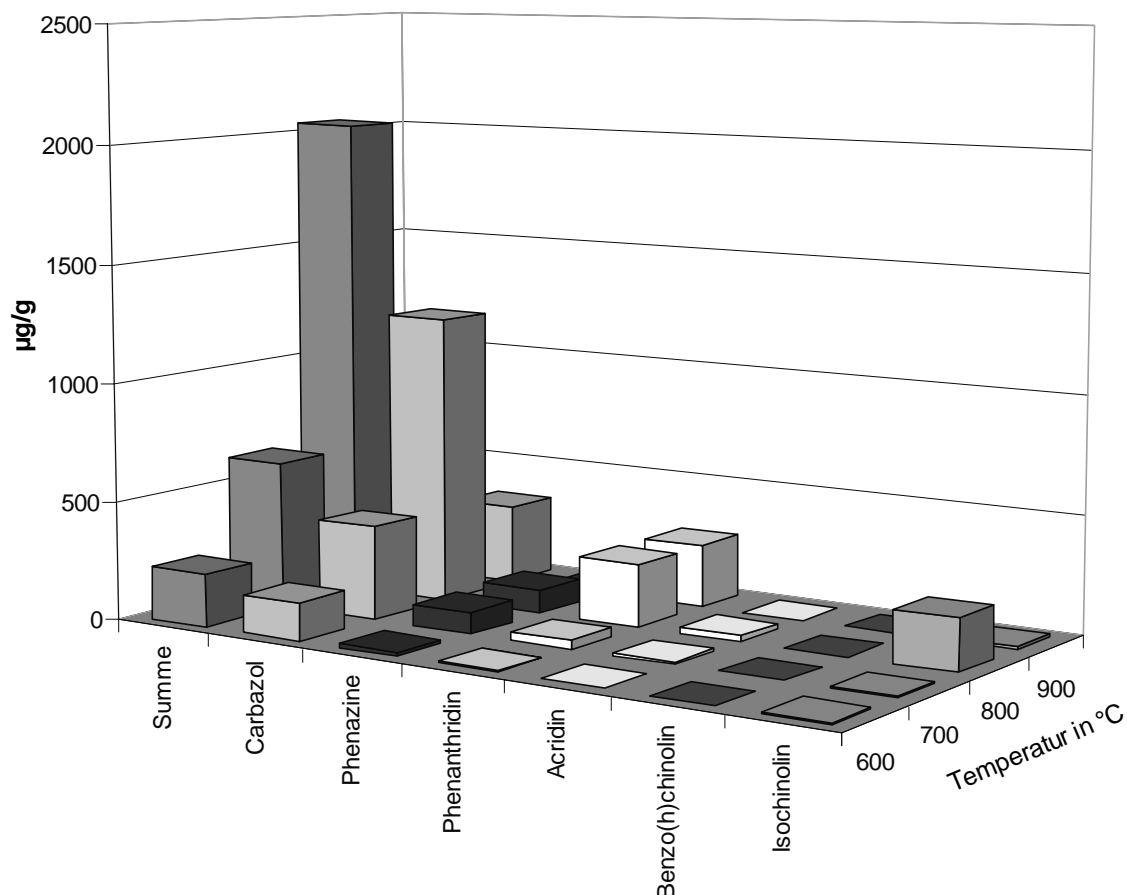


Abbildung 54: Aza-Aren-Bildung bei der Pyrolyse von Pyramin DF

Carbazol ist bei der Pyrolyse von Pyramin DF der Stickstoffheterocyclus mit der höchsten Bildungsrate (bis zu 1,2 mg/g). Die Bildungsreaktion lässt sich über die radikalische Reaktion eines Phenylradikals mit Anilin erklären (Abbildung 55):

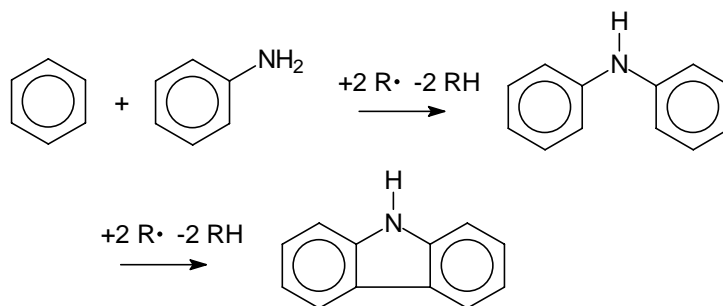


Abbildung 55: Radikalische Bildung von Carbazol

5.2.1.3 Vergleich mit Ergebnissen aus der Literatur

Das Schadstoffprofil des Wirkstoffes Chloridazon ist auch von anderen Arbeitsgruppen untersucht worden. Klusmeier et al. haben die Verbrennung in der VCI Apparatur bei Temperaturen zwischen 400 °C und 1000 °C und einem Gesamtfluß von 200 mL/min synthetischer Luft durchgeführt (Klusmeier 1989b). Die identifizierten Verbrennungsprodukte stimmen in weiten Bereichen mit den eigenen Ergebnissen überein (Tabelle 21).

Tabelle 21: Brandfolgeprodukte von Chloridazon, alle Werte in mg/g (Klusmeier 1989b)

	400 °C	600 °C	800 °C	1000 °C
Phenylisocyanat	4,6	28,7	4,4	n.n.
Benzonitril	2,3	19,7	41,9	23,3
Phenol	n.n.	15,7	n.n.	n.n.
Naphthalin	n.n.	n.n.	0,7	1,2
Biphenyl	n.n.	n.n.	0,1	1,1
Acenaphthalin	n.n.	n.n.	n.n.	0,1
2-Naphthonitril	n.n.	n.n.	0,4	0,4
Phenanthren	n.n.	n.n.	n.n.	0,3
Fluoranthren	n.n.	n.n.	n.n.	0,1
Chloridazon	583,3	23,0	n.n.	n.n.
5-Aminopyrazolidon	45,5	n.n.	n.n.	n.n.

n.n. = nicht nachgewiesen

Die Untersuchungen sind mit der Zielsetzung durchgeführt worden, das Schadstoffbildungspotential unter thermischer Belastung zu ermitteln. Hierzu wurde wie in der Literatur üblich die Temperatur variiert. Die niedrigste untersuchte Temperatur führt zu Wiederfindungsraten des Ausgangsproduktes im Brandgas von 58 %. Desweiteren wird ein gesättigtes Pyrolyseprodukt identifiziert (Aminopyrazolidon). Diese Temperatur führt scheinbar lediglich zu einer milden Pyrolyse. Erst bei höheren Temperaturen kann von einer Verbrennung ausgegangen werden, die zu den charakteristischen hohen Radikalkonzentrationen in der Gasphase führt, welche das Schadstoffspektrum beeinflussen (z.B. Bildung von Benzonitril und Dicyanbenzol aus Cyanidradikalen und Phenylradikalen). Ein Nachteil dieser Versuchsanordnung ist, daß

aufgrund der geschlossenen Apparatur nicht bestimmt werden kann, ob das Brandgut gezündet hat. Wie in den eigenen Untersuchungen gezeigt wurde, beeinflußt die Zündung massiv die Konzentration der organischen Produkte. Mit höheren Einwaagen wird die kritische Massenstromdichte in der Gasphase eher überschritten und eine Zündung wird wahrscheinlicher. Eine Erhöhung des Volumenstromes der Verbrennungsluft hingegen erniedrigt die resultierende Massenstromdichte und die Zündung bleibt ggf. aus. Neben der Temperatur beeinflußt somit auch die Einwaage und der Volumenstrom der Verbrennungsluft das Zündverhalten. Diese Parameter blieben unberücksichtigt.

Hat eine Zündung vorgelegen, so kann aufgrund der vorliegenden Daten nicht abgeschätzt werden, ob die zugeführte Verbrennungsluft zu jedem Zeitpunkt des Versuches ausgereicht hat, um die in der Gasphase vorliegenden organischen Verbindungen vollständig zu oxidieren. Dieser Parameter beschreibt aber in ventilationsgesteuerter Realbränden das Schadstoffprofil. Klusmeier erwähnt in der Diskussion, daß die Flußraten der Verbrennungsluft einen Einfluß auf die Konzentration der Produkte hat und führt dies auf die veränderten Verweilzeiten zurück.

Ein weiterer interessanter Ansatz zur Bestimmung des Brandverhaltens von Chlorigazon ist bei Atkinson und Jagger (1994) beschrieben. Um Realbrände zu simulieren, werden Proben des Pflanzenschutzmittels in unterschiedliche Höhen einer Diffusionsflamme eingebracht. Je niedriger die Eingabehöhe ist, um so geringer ist der Anteil des Ausgangsproduktes, welcher im Brandgas nachgewiesen werden kann ($1 \cdot 10^{-4}$ % der Einwaage bei 20 mm). Steigt die Eingabehöhe auf bis zu 300 mm, so steigt auch die Wiederfindungsrate des Ausgangsproduktes (bis 10 % der Einwaage). Das bedeutet für den Realbrand, daß Substanzen die die Flamme in voller Länge durchlaufen, im Brandgas kaum noch nachgewiesen werden können. In realen Lageranordnungen erreichen aufgrund der Regal- oder Palettenlagerung die Flammen in oberen Bereichen auch unverbranntes Pflanzenschutzmittel, welches nur kurze Zeit der Flamme ausgesetzt ist. Hier ist nach den Untersuchungen von Jagger mit einem signifikanten Austrag an Pestiziden über die Gasphase zu rechnen.

Für Brandfolgeprodukte anderer Ausgangsverbindungen wurden analoge Untersuchungen durchgeführt. Hier zeigt sich, daß Produkte mit einem geringen Schmelzpunkt (z.B. Benzonitril mit 71 °C, Anilin mit 70 °C) zu niedrigen Konzentrationen füh-

ren, wohingegen Produkte mit einem hohen Schmelzpunkt auch längere Strecken in Flammen unzersetzt durchlaufen (Chlorphenylisocyanat und 3,4-Dichlorphenylisocyanat, beide mit Schmelzpunkt über 100 °C).

Ein großer Vorteil dieser Versuchsanordnung ist, daß die Simulation realitätsnah in einer Flamme abläuft. Die Autoren haben leider keine weiteren Brandfolgeprodukte von Chloridazon ermittelt, sondern lediglich die Ausgangsverbindung analytisch erfaßt. Zur Variation der Sauerstoffversorgung wird die Möglichkeit der Beprobung direkt oberhalb der Einführstelle beschrieben. Im unteren Bereich der Flamme herrscht ein Sauerstoffmangel vor, wohingegen im Randbereich und der Spitze der Flamme eine ausreichende Ventilation vorzufinden ist. Nachteilig wirkt sich hier die Änderung der Temperatur innerhalb der Flamme aus. Eine Abweichung im Schadstoffprofil ist nicht ausschließlich auf die geänderten Ventilationsbedingungen zurückzuführen.

Die beiden sehr unterschiedlichen Versuchsansätze aus der Literatur vermögen nicht, die für das Schadstoffspektrum entscheidenden Größen Zündung und Ventilation in ihrem Ansatz zu vereinen. Desweiteren zeigt sich, daß auch weitere realitätsnahe Parameter die Ausbeute an organischen Substanzen beeinflußt (Verweilzeit in der Flamme).

5.2.2 Pyrolyse- und Brandfolgeprodukte von Diuron

Die identifizierten Brandfolgeprodukte von Diuron lassen sich der zunehmenden Fragmentierung der Ausgangsverbindung zuordnen. Durch die sukzessive Abspaltung einzelner Substituenten entstehen die in Abbildung 56 vorgestellten Verbindungen. Im ersten Schritt wird das Edukt unter der Bildung von 3,4-Dichloranilin oder 3,4-Dichlorphenylisocyanat gespalten. Das verbleibende Fragment (Dimethylamin) ist gaschromatographisch nicht zu erfassen.

Durch Abspaltung der Aminogruppe, bzw. der Isocyanatgruppe wird Dichlorbenzol gebildet, welches unter Abspaltung von Chlor zum Chlorbenzol wird. Diese Chlorabspaltung kann auch ausgehend von den primären Brandfolgeprodukten zu den einfach chlorierten Vertretern führen, die in einem zweiten Schritt vollständig dechloriert werden können.

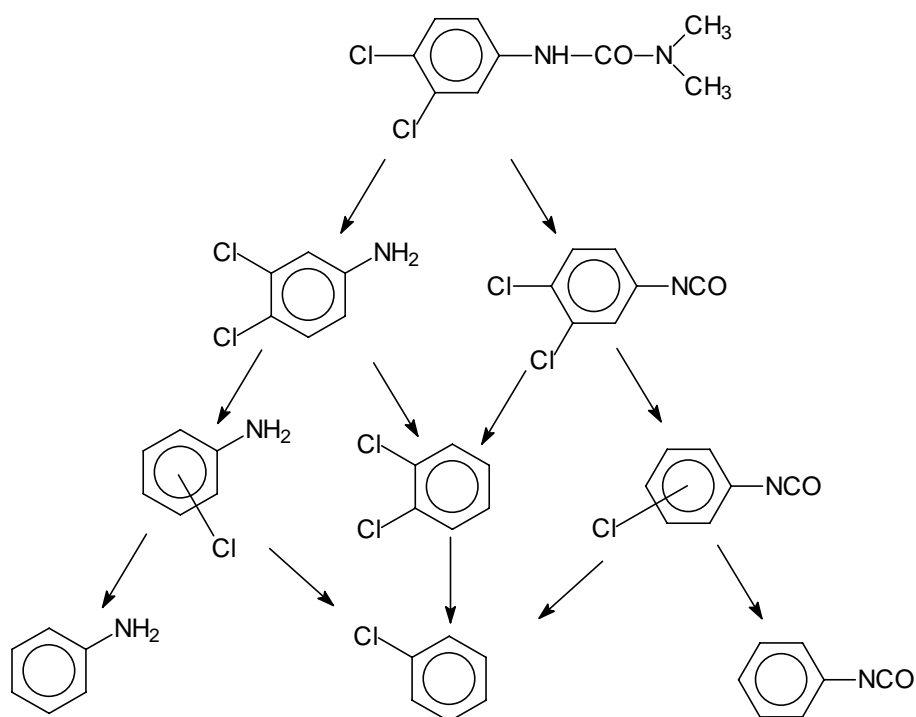


Abbildung 56: Bildung der Brandfolgeprodukte bei der Verbrennung von Diuron (schematisch)

Der Bildung der Brandfolgeprodukte liegt hier also ein anderer Mechanismus zugrunde als bei der Verbrennung von Pyramin DF, wo durch die Reaktion vorliegender Radikale neue Verbindungen gebildet werden. Dies zeigt sich auch durch die Verteilung der Chlor-Isomeren. Neben den vorgestellten Mechanismen, ist eine Chlorierung nicht halogener Verbindungen in der Gasphase denkbar. Eine solche Reaktion führt neben den identifizierten Produkten auch zu Isomeren, die in der ortho-Position chloriert sind (z.B. 2-Chlorphenylisocyanat oder 2-Chloranilin). Solche Verbindungen konnten lediglich in Spuren nachgewiesen werden (Abbildung 57 und Abbildung 58). Eine Chlorierung organischer Verbindungen in der Gasphase ist bei diesen Versuchen somit nicht von Bedeutung.

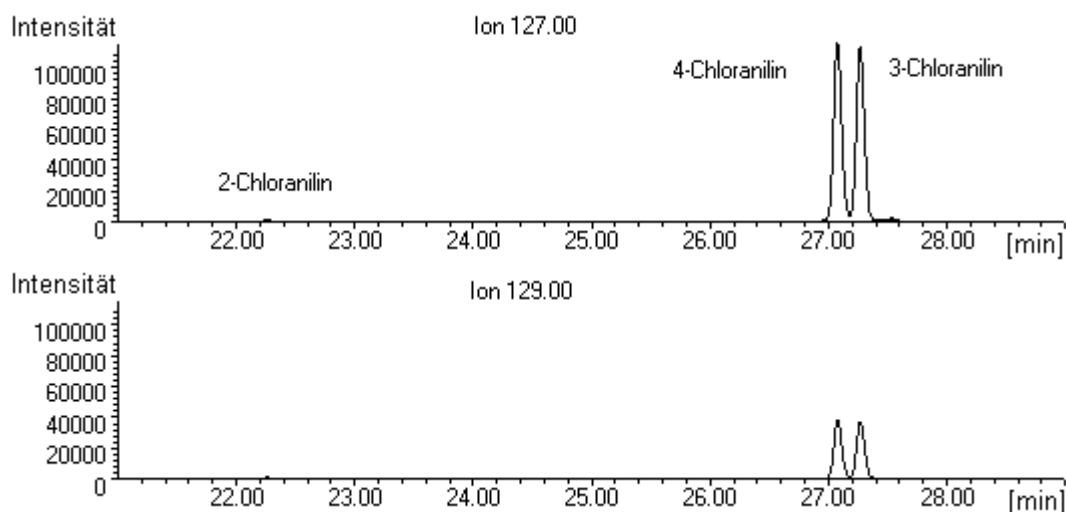


Abbildung 57: Massenfragmentogramm der Probe 100-1, Pyrolyse von 10 mg Diuron bei 600 °C, Massenspuren von Chloranilin (m/z 127 und 129)

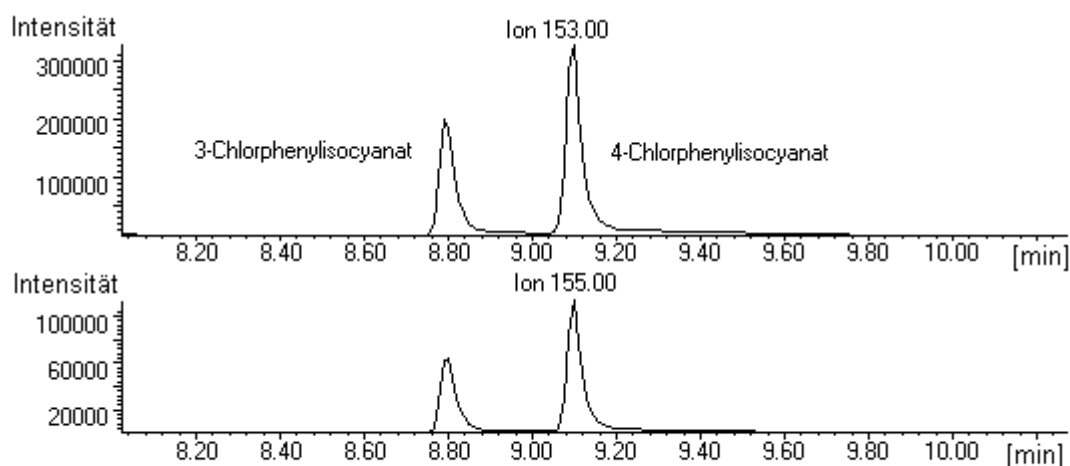


Abbildung 58: Massenfragmentogramm der Probe 100-1, Pyrolyse von 10 mg Diuron bei 600 °C, Massenspuren von Chlorphenylisocyanat (m/z 153 und 155), 2-Chlorphenylisocyanat: 8,92 min

Bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Verbindungen erfolgt in bedeutendem Maße die Umsetzung des organisch gebundenen Stickstoffs zu HCN (Jahnson 1991). Dementsprechend sind Verbindungen zu erwarten, die in Gasphasenreaktionen durch Cyanidradikale funktionalisiert werden. Diese Verbindungen (Benzonitril, Chlorbenzonitril und Dichlorbenzonitril) spielen bei der Verbrennung von Diuron keine, oder lediglich eine untergeordnete Rolle (Tabelle 22).

Tabelle 22: Brandfolgeprodukte von Diuron, Verbrennung bei 20 % O₂, diskriminierte Produkte sind grau unterlegt, alle Werte in [mg/g]

	600 °C	700 °C	750 °C	800 °C	850 °C	900 °C
4-Chlorbenzonitril	0,048	n.n.	n.n.	0,001	0,097	0,003
3-Chlorbenzonitril	0,042	n.n.	n.n.	0,001	0,069	0,002
3,4-Dichlorbenzonitril	0,977	0,072	0,011	0,008	0,111	0,003
2-Chloranilin	0,007	0,020	0,003	0,002	0,007	n.n.
3-Chloranilin	1,24	0,925	0,117	0,069	0,456	0,005
4-Chloranilin	0,894	0,705	0,090	0,055	0,288	0,004
3,4-Dichloranilin	58,7	31,4	3,68	1,58	1,65	0,061
2-Chlorbenzoylsocyanat	0,007	0,067	0,014	0,012	0,003	0,009
3-Chlorbenzoylsocyanat	0,338	3,464	0,477	0,219	0,086	0,043
4-Chlorbenzoylsocyanat	0,335	3,35	0,365	0,142	0,023	0,019
3,4-Dichlorbenzoylsocyanat	25,4	69,2	7,53	1,24	0,086	0,032

n.n. = nicht nachgewiesen

Das Pflanzenschutzmittel Diuron lässt sich nur schwer entzünden. Für den Wirkstoff können so zum Beispiel keine Zündtemperatur oder Flammpunkte ermittelt werden (vgl. EG-Sicherheitsdatenblatt Diuron). Lediglich die Formulierhilfen (ca. 5 % organische Substanzen¹⁰) führen in den Mikroverbrennungsversuchen zu einer Selbstentzündung des Gemisches. Diese Zündung ist im Übergangsbereich (keine Zündung zu Zündung) nicht reproduzierbar. Desweiteren neigt Diuron zu Doppelzündungen, da vermutlich freigesetztes Chlor als Flammenschutzmittel wirkt und die Flamme kurzfristig unterdrückt. Verläuft die Verbrennung mit Flammen, dann findet sich auch bei Diuron der Effekt, daß die Ausbeute an organischen Brandfolgeprodukten signifikant vermindert wird. Die Abbildung 59 zeigt die Hauptverbrennungsprodukte von Diuron unter den Randbedingungen mit und ohne Flamme. Um die Übersichtlichkeit zu erhalten, wurden die Isomere einer Verbindung zusammengefaßt.

¹⁰ Die genaue Formulierung unterliegt der Vertraulichkeit, die chemische Zusammensetzung ist an dieser Stelle aber ohne Bedeutung.

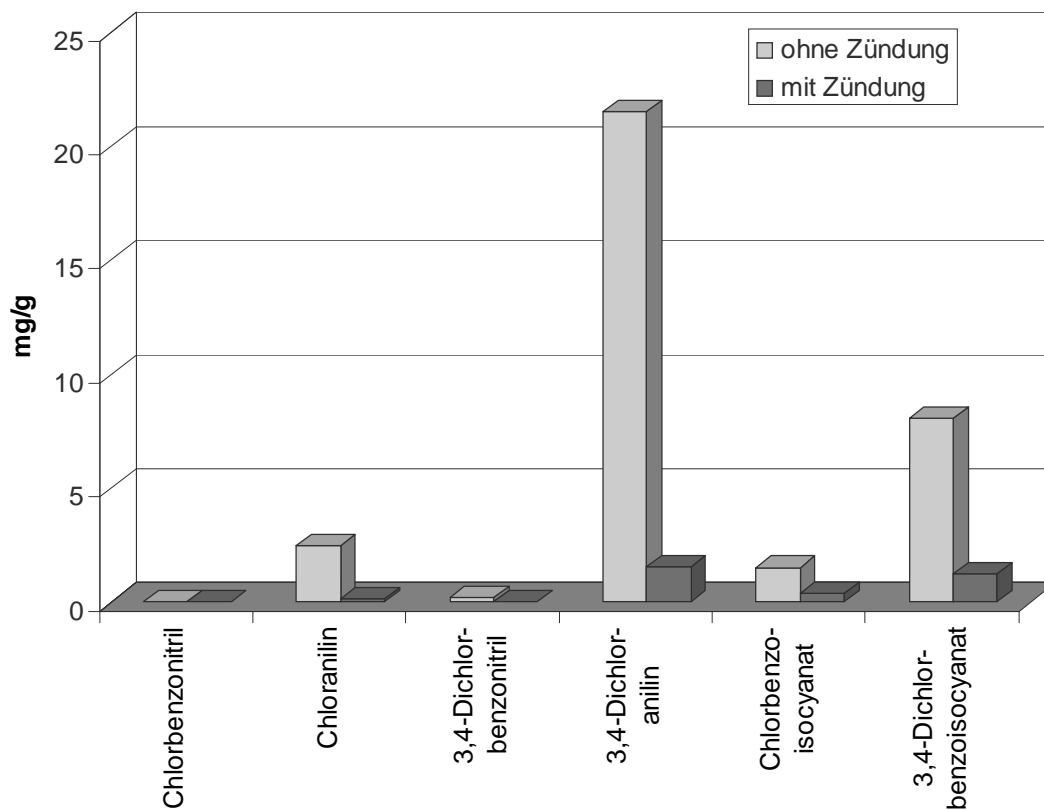


Abbildung 59: Brandfolgeprodukte von Diuron, Verbrennung bei 800 °C, Verbrennungsluft mit 10 % (ohne Zündung) und 20 % (mit Zündung) Sauerstoff, Einwaage 10 mg

Betrachtet man lediglich die primären Zerfallsprodukte (vgl. Abbildung 56), so zeigt sich, daß der Sauerstoffgehalt der Verbrennungsluft auch einen Einfluß auf das Schadstoffprofil hat, wenn das Brandgut nicht zündet. In den Abbildungen 60-62 sind die Konzentrationen von 3,4-Dichloranilin und 3,4-Dichlorphenylisocyanat in Abhängigkeit von der Ofentemperatur und des Sauerstoffgehaltes der Verbrennungsluft dargestellt. Alle anderen Parameter wurden bei dieser Versuchsserie konstant gehalten.

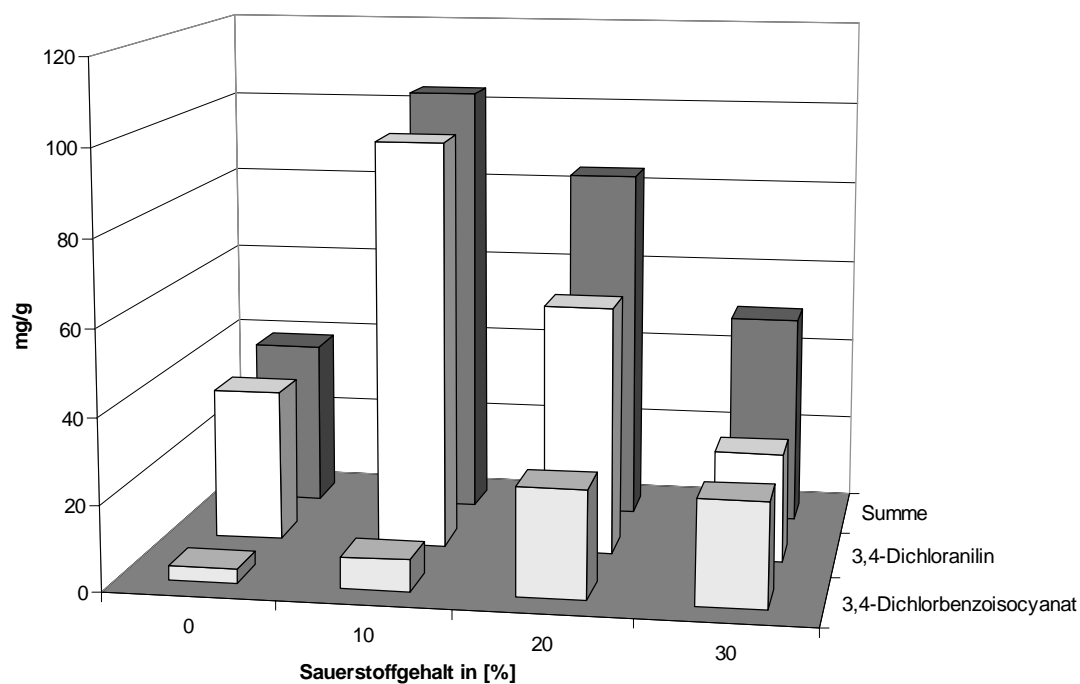


Abbildung 60: Konzentration der primären Zersetzungsprodukte von Diuron, Ofentemperatur 600 °C

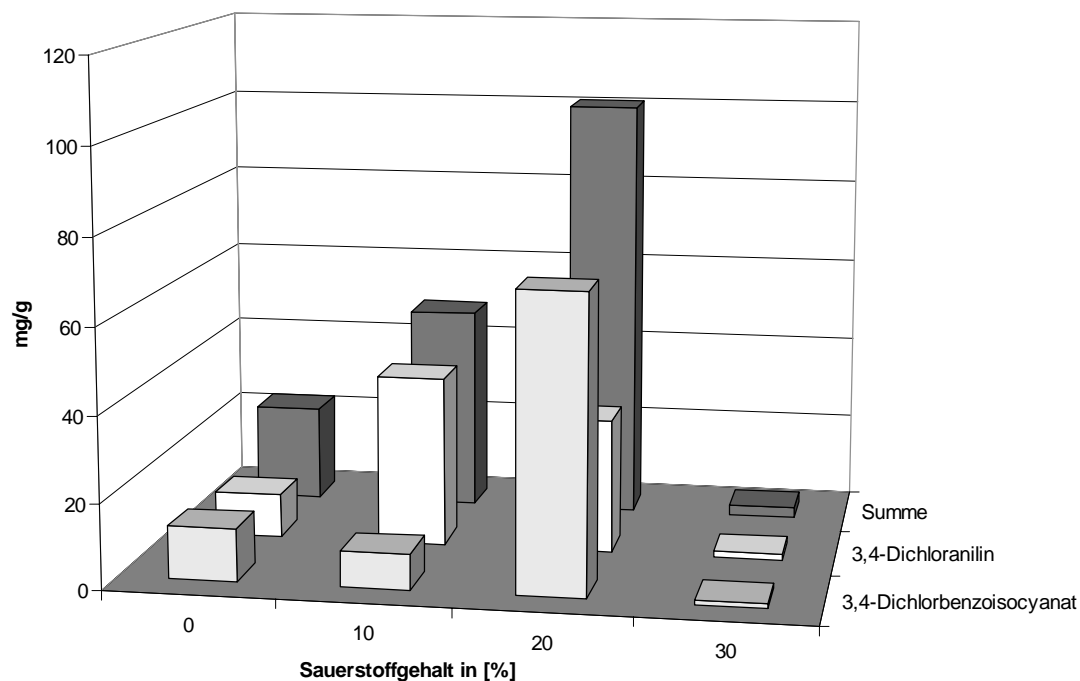


Abbildung 61: Konzentration der primären Zersetzungsprodukte von Diuron, Ofentemperatur 700 °C

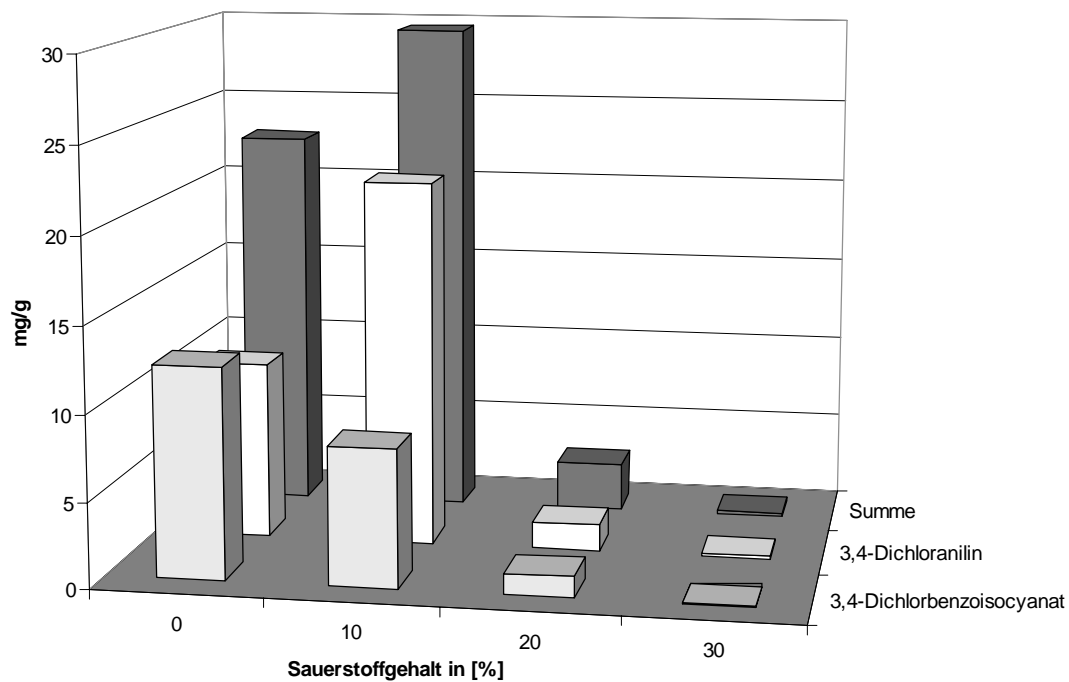


Abbildung 62: Konzentration der primären Zersetzungsprodukte von Diuron, Ofentemperatur 800 °C

Obwohl bei 600 °C das Brandgut auch bei 30 % Sauerstoff nicht zündet (Abbildung 60), ist das Schadstoffprofil nicht unabhängig vom Sauerstoffgehalt. Vielmehr ist die Ausbeute an 3,4-Dichloranilin bei einem Sauerstoffgehalt der Verbrennungsluft von 10 % fast dreimal so hoch, wie bei einem Sauerstoffgehalt von 0 %. Steigt der Sauerstoffgehalt weiter auf 30 % an, sinkt die Konzentration wieder auf das Ausgangsniveau. Die Bildung des Anilins aus dem Edukt scheint somit durch die Anwesenheit von Sauerstoff erst einmal erleichtert zu werden, ein weiter steigender Sauerstoffgehalt begünstigt dann aber wieder die Oxidation zu anorganischen Endprodukten (flammenlose Oxidation). Die Bildung von 3,4-Dichlorphenylisocyanat nimmt demgegenüber mit steigendem Sauerstoffgehalt der Verbrennungsluft stetig zu. Diese Zunahme kompensiert nicht die Abnahme der Konzentration des Anilins (vgl. Summe in Abbildung 60). Der gleiche Trend zeigt sich bei den Versuchen mit einer Ofentemperatur von 700 °C und 800 °C (Abbildung 61 und Abbildung 62), wobei bei 700 °C und 20 % Sauerstoff die Bildung des Isocyanats gegenüber der Bildung des Anilins deutlich begünstigt ist.

In den Abbildung 61 und Abbildung 62 ist die Auswirkung der Zündung auf das Schadstoffprofil zu erkennen. Während bei 700 °C Diuron erst bei einem Sauerstoffgehalt von 30 % zündet, reichen bei 800 °C schon 20 % Sauerstoff aus. Der Gehalt an organischen Schadstoffen sinkt auf Werte kleiner 2 mg/g.

Diuron ist thermisch labil und zerfällt bei 190 °C. Dennoch wurde zur Beantwortung der Frage, ob bei dem Versuch (600 °C, 0 % Sauerstoff) noch die Ausgangsverbindung nachzuweisen ist, der basische Wäscher mit HPLC-UV auf Diuron untersucht. Bei einer Nachweisgrenze von 0,0025 mg/g konnte in der Probe kein Diuron bestimmt werden.

Das Äquivalenzverhältnis korreliert nicht mit der Konzentration der Abbauprodukte. Der Gehalt an Verbindungen, die in der Gasphase durch radikalische Reaktionen gebildet werden (z.B. Chlorbenzonitrile), können aber auch bei Diuron durch das GER beschrieben werden. Erwartungsgemäß steigt der Gehalt solcher Verbindungen mit dem Äquivalenzverhältnis an. Da die Konzentrationen der neu gebildeten Verbindungen sehr gering sind, wurden GC-MS Messungen im SIM-Mode für die Chlorbenzonitrile durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 63 dargestellt.

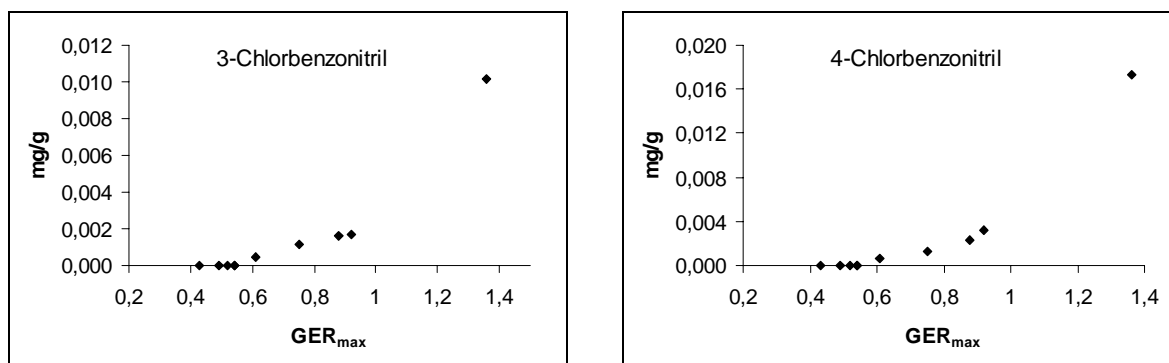


Abbildung 63: Konzentration der Brandfolgeprodukte in Abhängigkeit vom maximalen Äquivalenzverhältnis

Die Bildung polyaromatischer Produkte (PAH, PASH und PANH) bei den Versuchen mit Diuron spielt im Vergleich zu den Verbrennungen mit Pyramin DF eine untergeordnete Rolle. Obwohl beide Wirkstoffmoleküle einen aromatischen Ring besitzen, scheint die Bildung kondensierter Aromaten bei Diuron deutlich gehemmt zu sein.

(Abbildung 64). Die Bildung solcher Strukturen verläuft über radikalische Mechanismen (vgl. Abbildung 6). Das bedeutet, daß Rekombinationsreaktionen zwischen Chlorradiikalen und aromatischen Radikalen zur Reduktion der Konzentration der PAH-Precursor beitragen könnten. Die Chloratome in organischen Verbindungen werden aber bei Simulationsversuchen mit externer Wärmequelle frühzeitig durch homolytischen Bindungsbruch freigesetzt. Die Konzentration organischer Kohlenstoffverbindungen steigt erst im Anschluß an die Freisetzung der Chloratome an (Wirts 1998). Der höhere Chlorierungsgrad von Diuron gegenüber Pyramin DF trägt somit nicht primär zur verminderten PAH-Bildung bei.

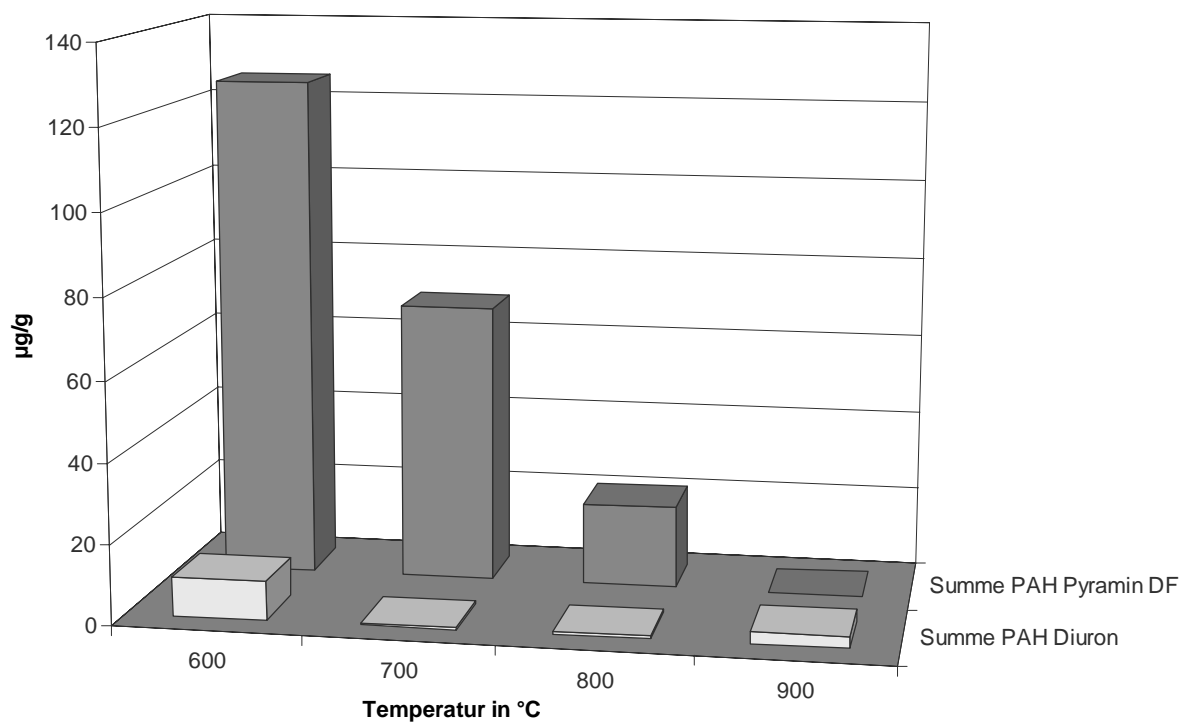


Abbildung 64: Vergleich der PAH-Bildung bei der Verbrennung von Diuron und Pyramin DF, Sauerstoffgehalt der Verbrennungsluft 20 %

Polyaromatische Schwefelheterocyclen können als Brandfolgeprodukt von Diuron nicht nachgewiesen werden, da der Schwefelgehalt in der Brandlast außerordentlich gering und nur auf Verunreinigungen des technischen Produktes zurückzuführen ist.

5.2.3 Brandfolgeprodukte der sonstigen PSM

In den vorangegangenen Kapiteln wurde am Beispiel von Pyramin DF und Diuron dargelegt, daß die Ausbeute an organischen Schadstoffen bei der Durchführung von Mikroverbrennungsversuchen stark von der Zündung des Brandgutes abhängt. Sind die Randparameter so gewählt, daß die Zündung ausbleibt, ähnelt das Schadstoffspektrum Pyrolyseversuchen und es herrscht eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Ofentemperatur vor. Steigt der Sauerstoffgehalt der Verbrennungsluft, so sinkt die Ausbeute an organischen Substanzen als sekundärer Effekt, auch wenn die Brandlast nicht zündet.

Liegt eine echte Verbrennung vor, zündet also die Brandlast, so zeigt sich, daß das Äquivalenzverhältnis die entscheidende, aggregierte Größe zur Beschreibung der Konzentration der Brandfolgeprodukte ist. Der Einfluß von Einwaage, Temperatur und Sauerstoffgehalt der Verbrennungsluft wird durch diese Größe wiedergegeben. In den folgenden Kapiteln werden 7 unterschiedliche Pflanzenschutzmittel in handelsüblichen Formulierungen auf ihr Schadstoffprofil in Abhängigkeit des Äquivalenzverhältnisses hin untersucht. Hierzu wurden Verbrennungen bei 750 °C durchgeführt und der Sauerstoffgehalt der Verbrennungsluft so eingestellt, daß das resultierende Äquivalenzverhältnis die drei Bereiche unterstöchiometrisch ($GER_{max} > 1$), stöchiometrisch ($GER_{max} \sim 1$) und überstöchiometrisch ($GER_{max} < 1$) abdeckt. Die detaillierten Konzentrationen der Brandfolgeprodukte und der PAH finden sich im Anhang.

5.2.3.1 Brandfolgeprodukte der Phosphorthioate Dimethoat und Fenthion

Aufgrund der strukturellen Gemeinsamkeiten der Verbindungen Dimethoat und Fenthion werden diese zur Vermeidung von Wiederholungen gemeinsam behandelt. In Abbildung 65 sind die Ergebnisse der Bindungsbrüche bei Phosphorthioaten dargestellt. Bei thermischer Belastung werden bei Phosphorsäureestern primär die P-O bzw. die P-S Bindung gespalten. Generell stellt der Verlust einer elektrophilen Gruppe am Phosphor den ersten Pyrolyseschritt solcher Verbindungen dar (Atkinson 1992). Beim Dimethoat entsteht das Radikal N-Methyl-2-thioacetamid, beim Fenthion entsteht 1-Oxo-3-Methyl-4-Methylthiobenzol.

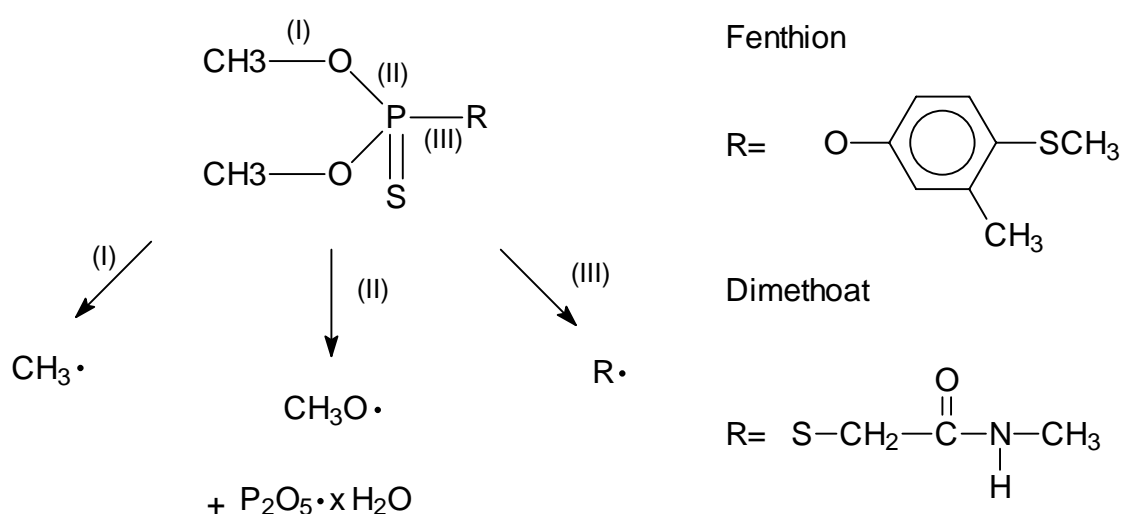


Abbildung 65: Ergebnisse der Bindungsbrüche bei Phosphorthioaten
(vgl. Lhomme 1984)

Neben den Radikalen entstehen Poly- und Metaphosphorsäuren ($\text{P}_2\text{O}_5 \cdot x \text{H}_2\text{O}$).

Die Rekombination der Radikale aus den Bindungsbrüchen (I) und (II) führen zu Verbindungen mit geringer ökotoxikologischer Relevanz (Dimethylether, Ethan), die aufgrund ihrer Flüchtigkeit durch die gewählte Analysenmethode nicht nachgewiesen werden können. Folgeprodukte, die spezifisch auf Rekombinationsprodukte der Radikale R zurückzuführen sind (z.B. 3-Methyl-4-Methylthiophenol), konnten nicht identifiziert werden.

Die technischen Formulierungen beider Pflanzenschutzmittel liegen in organischem Lösungsmittel vor. Der Wirkstoff Fenthion wird unter dem Handelsnamen Lebaycid als Xylol-Lösung vertrieben. Dimethoat enthält als handelsübliche Formulierung, die unter dem Namen Perfekthion vertrieben wird, Cyclohexanon (~50 %). Diese Lösungsmittel bewirken eine außerordentlich gute Brennbarkeit.

Die beobachteten Hauptverbrennungsprodukte von **Lebaycid** sind in Abbildung 66 dargestellt. Die Ausgangsverbindung ist thermisch labil und konnte erwartungsgemäß in den Proben nicht nachgewiesen werden. Alle beobachteten Verbindungen sind Aromaten oder sogar kondensierte Aromaten, was zum einen auf die aromatische Teilstruktur des Wirkstoffes, zum anderen nachdrücklich auf die Formulierung zurückzuführen ist, die zu einer hohen Konzentration an Xylol in der Gasphase führt.

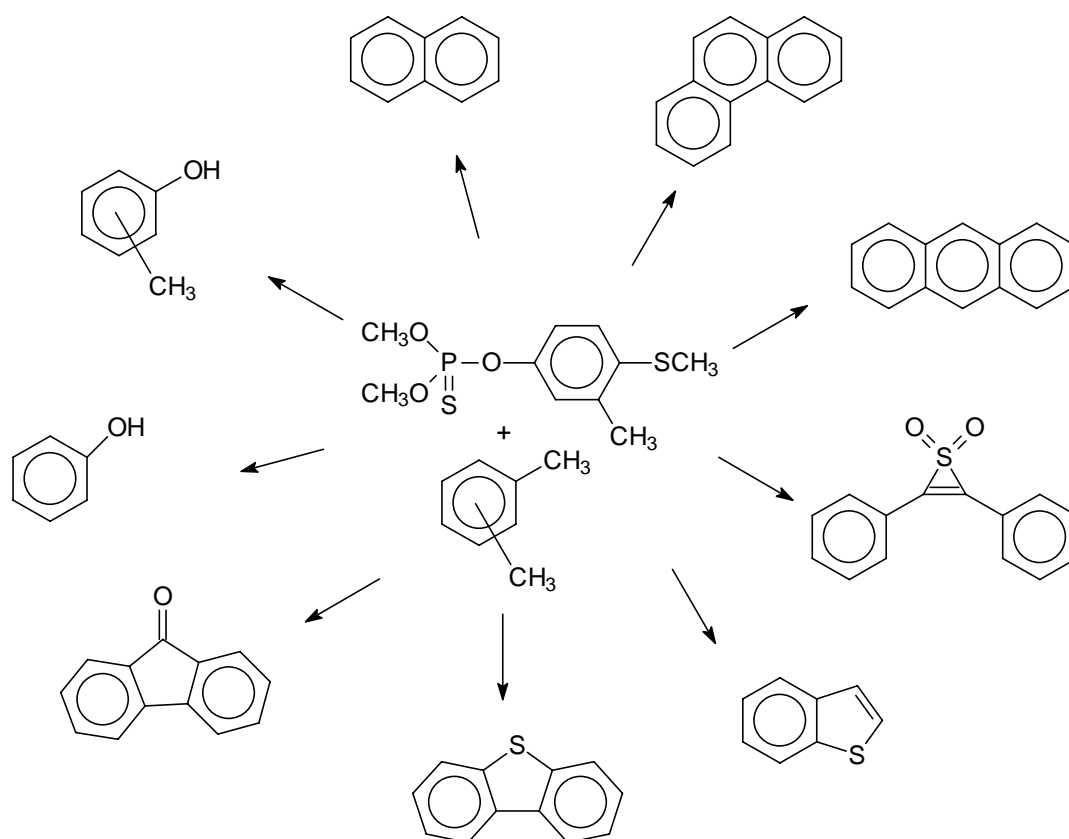


Abbildung 66: Brandfolgeprodukte von Lebaycid

Tabelle 23: Konzentration der Brandfolgeprodukte von Lebaycid in [mg/g]

	GER < 1	GER ~ 1	GER > 1
Phenol	3,49	4,17	5,49
o-Kresol	0,094	0,240	0,387
m/p-Kresol	0,151	0,343	0,382
Fluorenon	0,238	0,281	0,356
2,3-Diphenyl-1,1-dioxothiiren ^(a)	0,685	0,600	0,677
Fenthion	n.n.	n.n.	n.n.
Benzo[b]thiophen	0,405	n.a.	0,444
Dibenzothiophen	0,154	n.a.	0,186
Naphthalin	0,810	0,022	0,259
Phenanthren	0,579	0,073	0,402
Anthracen	0,063	0,031	0,067

(a) quantifiziert als Fenthion, n.n. = nicht nachgewiesen, n.a. = nicht analysiert

Die quantitativ wichtigsten Verbindungen sind Phenol und Kresole (Tabelle 23) und Abbildung 67). Die Konzentration dieser Brandfolgeprodukte steigt mit dem Äquivalenzverhältnis geringfügig an.

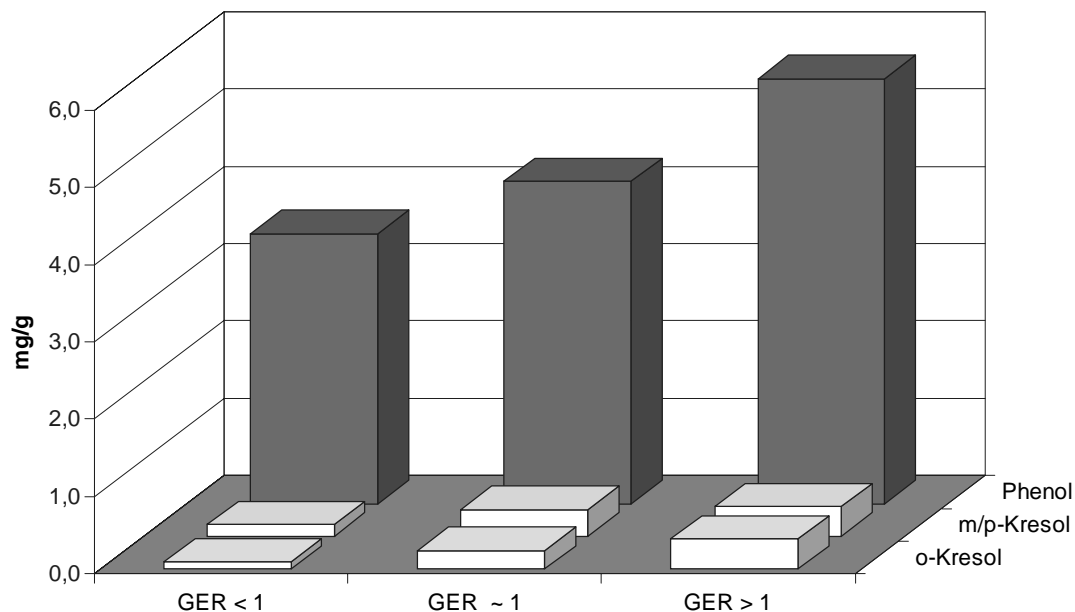


Abbildung 67 : Konzentration der phenolischen Verbindungen in Abhängigkeit vom GER

Um die Übertragbarkeit der Versuche in der Mikroverbrennungsapparatur auf Verbrennungen in einem größeren Maßstab zu überprüfen, wurde Lebaycid am Institut der Feuerwehren in einer 1 m³ Brandkammer verbrannt.

Phenol, das Produkt mit der höchsten Konzentration, konnte auch bei der Verbrennung in der Brandkammer als Hauptprodukt identifiziert werden (20,2 – 29,8 ng/L Rauchgas). Alle weiteren erwarteten Verbindungen konnten im Brandgas nicht nachgewiesen werden. Die Art der Probenahme diskriminiert die Verbindungen mit einer geringeren Flüchtigkeit, da die verwendete Sonde für die Luftprobenahme als Kondensationsfläche dient. Desweiteren wurde zum Schutz der Meßapparatur ein Filter vor das Sorptionsröhrchen geschaltet, welches den Ruß zurückgehalten hat. An diesem Ruß können eine Vielzahl von Verbindungen sorbieren. Diese zeigt sich auch in der Verteilung der PAH Indikatorverbindungen (Abbildung 68).

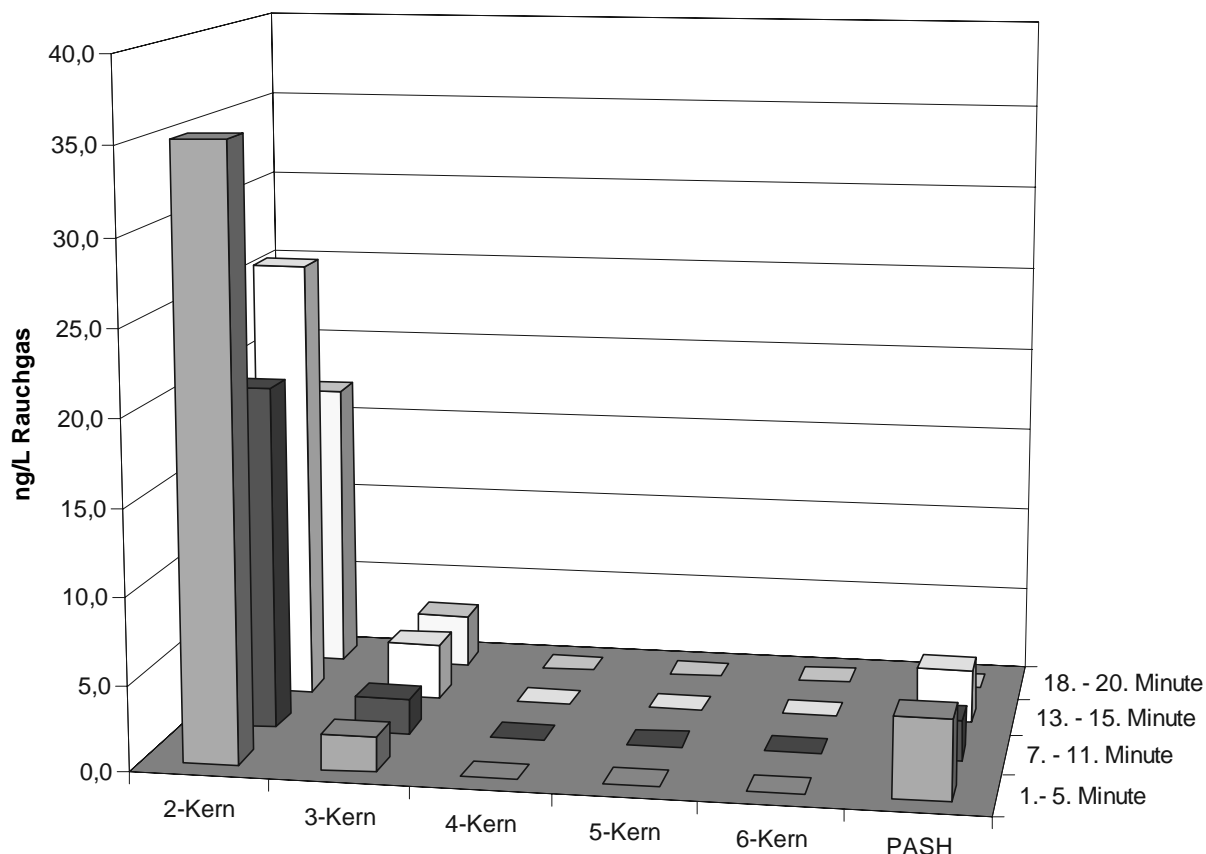


Abbildung 68: PAH-Bildung bei der Verbrennung von Lebaycid in der Brandkammer

Mit zunehmender Anzahl von Ringen nimmt bei den PAH die Flüchtigkeit ab. Die 4-Kern und 5-Kern Aromaten, die zwar in geringerer Konzentration entstehen, sind in den Brandgasen nicht mehr nachzuweisen.

In den ersten Minuten bildet sich deutlich mehr Naphthalin (35,2 ng/L in Minute 1-5, gegenüber 20,0 ng/L in Minute 7–11). Dies liegt in der Formulierhilfe von Lebaycid begründet. In der ersten Phase verbrennt das Additiv Xylol, welches in Spuren auch auf den Sorptionsröhrchen (Minute 1–5) nachzuweisen ist. Die Konzentration der 3-Kern Aromaten steigt mit der Zeit geringfügig an. Gegebenenfalls steigt die Temperatur der Meßsonde und Kondensationseffekte werden minimiert.

Aus den Mikroverbrennungsversuchen kann abgeleitet werden, daß in den Brandgasen von Lebaycid auch 3-Kern und 4-Kern Aromaten in erheblichen Konzentrationen vorliegen sollten. In Abbildung 69 sind die Konzentrationen der PAH in der Wischprobe (Fensterfläche der Brandkammer) dargestellt. Hier zeigt sich, daß, wie aus den Ergebnissen der Mikroverbrennungen vorhergesagt, höher kondensierte Aromaten gebildet werden.

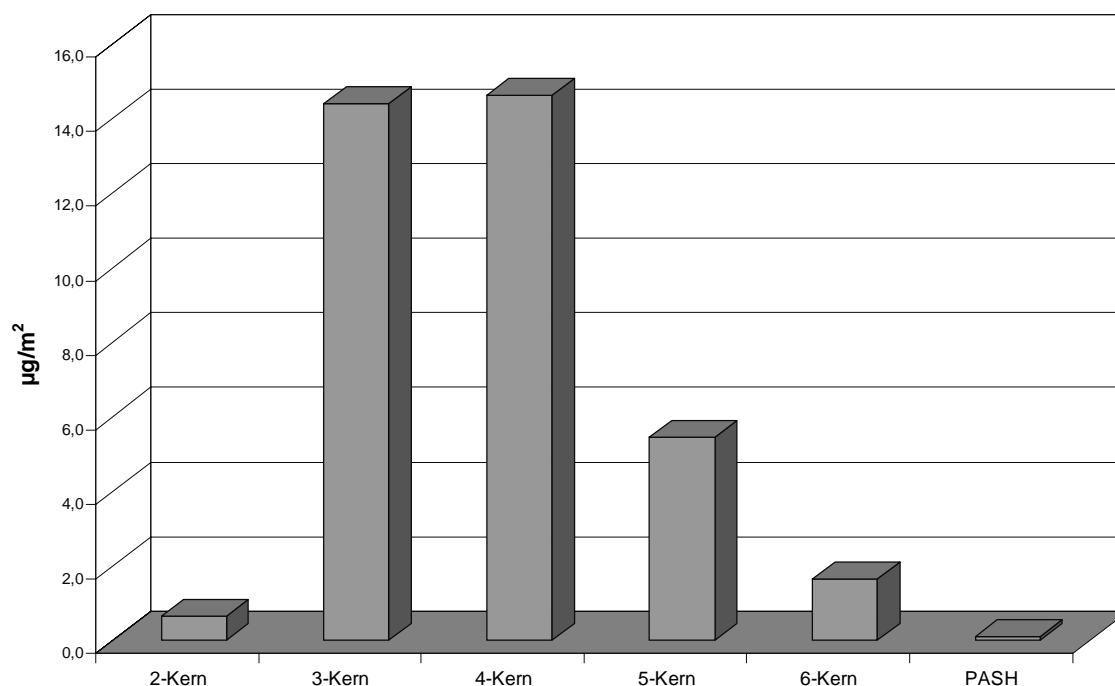


Abbildung 69: PAH und PASH in der Wischprobe bei der Verbrennung von Lebaycid in der Brandkammer

Ein direkter Vergleich der Schadstoffprofile ist schwierig, da eine Umrechnung der beprobten Rauchgasmenge auf den Abbrand nicht möglich ist.

Die Abbildung 70 zeigt das Totalionenstrom-Chromatogramm der Sammelphase einer Verbrennung von **Perfekthion** in der Mikroverbrennungsapparatur. Als Hauptverbrennungsprodukte entstehen aromatische Kohlenwasserstoffe und PAH sowie PASH in hohen Konzentrationen. Die Struktur des Wirkstoffes Dimethoat findet sich in den Verbrennungsprodukten nicht wieder. Der Wirkstoffgehalt im handelsüblichen Pflanzenschutzmittel beträgt lediglich 35 % (eigene Untersuchungen). Die Beeinflussung des Schadstoffspektrums geht primär von den Formulierhilfen Cyclohexanon und Xylol aus.

In den Verbrennungsprodukten von Perfekthion konnte auch Styrol identifiziert werden. Bei der mechanistischen Betrachtung der PAH-Bildung kommt dieser Verbindung eine Schlüsselposition zu (Zander 1995). Styrol ist analytisch problematisch, da es schon bei mittelfristiger Probenlagerung zu Oligostyrolen reagiert. Dementsprechend sind keine analytischen Standards verfügbar. Die Auswertung erfolgte semi-quantitativ.

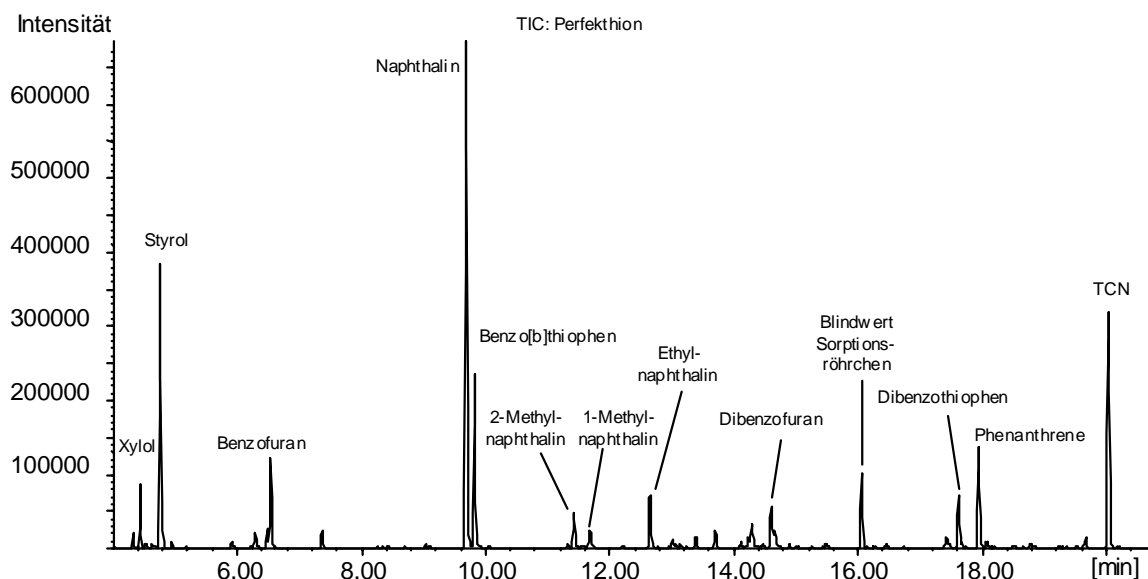


Abbildung 70: Totalionenstrom-Chromatogramm der Sammelphase einer Verbrennung von Perfekthion

Die Konzentrationen der Hauptverbrennungsprodukte von Perfekthion sind in Tabelle 24 gegeben. Der Wirkstoff Dimethoat ist ab 60 °C thermisch nicht mehr stabil, er lässt sich somit auch nicht mehr in den Brandgasen nachweisen. Bei steigendem Äquivalenzverhältnis nimmt die Styrol-Konzentration und auch die Konzentration an 2-Kern Aromaten zugunsten höherkondensierter Verbindungen ab (Abbildung 71). Die 3-Kern und 4-Kern Aromaten bilden bei einem Äquivalenzverhältnis größer eins bei den PAH die Hauptprodukte. Unter Sauerstoffmangelbedingungen nimmt die Ausbeute an Phenol deutlich ab.

Tabelle 24: Brandfolgeprodukte von Perfekthion in [mg/g]

	GER < 1	GER ~ 1	GER > 1
Styrol	+	+	n.n.
Naphthalin	0,510	0,972	0,029
Benzofuran	0,244	0,184	n.n.
Benzo[b]thiophen	0,301	0,260	0,014
Phenol	1,70	1,96	0,170
Dimethoat	n.n.	n.n.	n.n.
Phenanthren	0,231	0,205	0,785
Anthracen	0,009	0,031	0,114

n.n. = nicht nachgewiesen

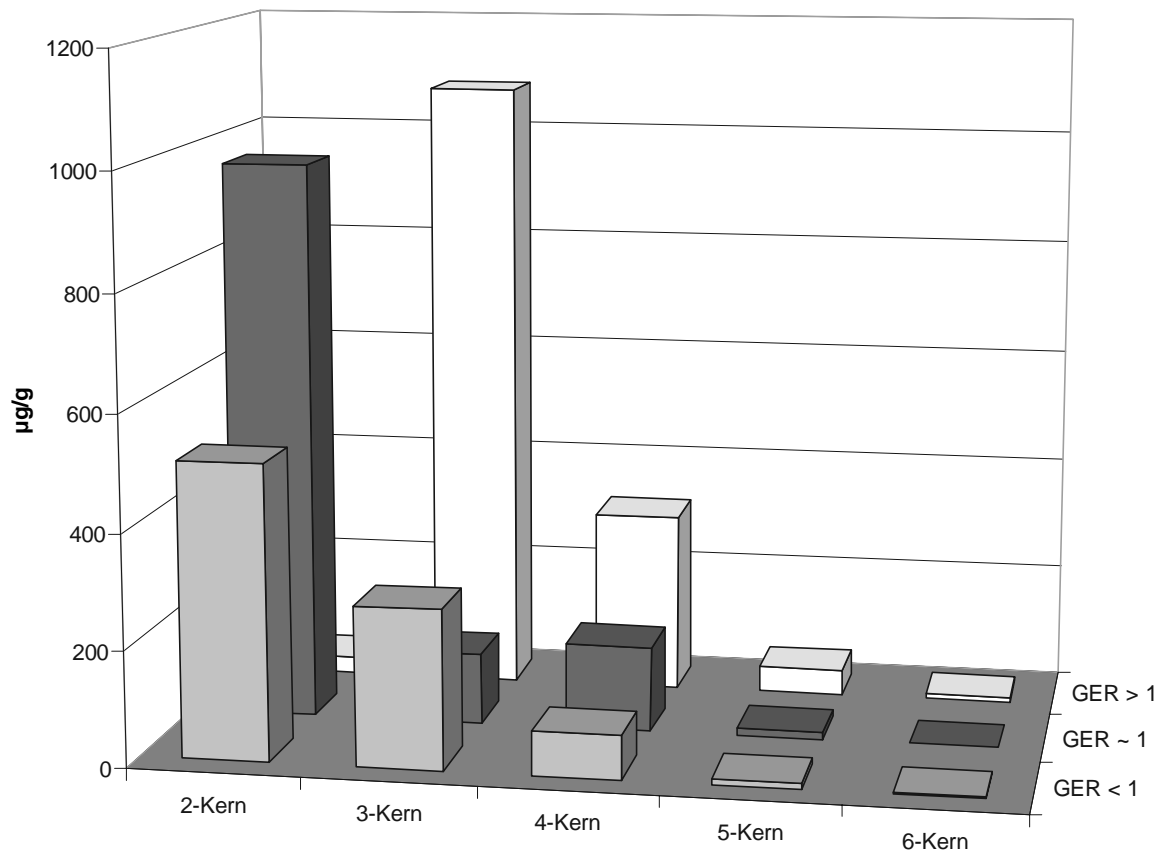


Abbildung 71: PAH-Bildung bei der Verbrennung von Perfekthion, 750 °C, variabler Sauerstoffgehalt der Verbrennungsluft

5.2.3.2 Pyrolyse- und Brandfolgeprodukte von Goltix® WG (Metamitron)

Die Wirksubstanz in Goltix® WG ist Metamitron, welches unter thermischer Belastung in ein Phenylradikal und den Stickstoffheterocyclus (4-Amino-4,5-dihydro-3-methyl-1,2,4-triazin-5-on) zerfällt. Die organische Stickstoffverbindung wird unter Cyanidbildung weiter oxidiert. Im Schadstoffprofil von Goltix® WG sind dementsprechend aromatische Nitrile, kondensierte Aromaten und aromatische Heterocyklen vertreten (Tabelle 25). Metamitron ist nicht unzersetzt destillierbar. Die Ausgangsverbindung kann im Brandgas nicht mehr nachgewiesen werden.

Das Hauptverbrennungsprodukt ist Benzonitril, welches bei der Verbrennung von Stickstoffverbindungen häufig im Brandgas identifiziert werden kann (vgl. Brandfolgeprodukte von Pyramin DF). Die Konzentration von Benzonitril und den Benzonitril-derivaten nimmt beim Übergang zur Sauerstoffmangelverbrennung (GER > 1) deutlich zu.

Tabelle 25: Konzentrationen der Brandfolgeprodukte von Goltix® WG in [mg/g]

	GER < 1	GER ~ 1	GER > 1
Benzoisocyanat	n.n.	n.n.	0,006
Benzonitril	0,405	39,1	43,4
1,4-Dicyanobenzol	n.n.	2,553	1,92
1,2-Dicyanobenzol	n.n.	1,13	0,928
m-Hydroxybenzonitril	n.n.	0,438	0,515
o/p-Hydroxybenzonitril	n.n.	0,588	1,09
2-Naphthonitril	n.n.	0,300	0,280
1-Naphthonitril	n.n.	0,276	0,319
Metamitron	n.n.	n.n.	n.n.
Acridin	n.n.	0,375	0,469
Benzo[h]chinolin	n.n.	0,555	0,735
Phenanthridin	n.n.	0,361	0,506

n.n. = nicht nachgewiesen

5.2.3.3 Brandfolgeprodukte von Corbel (Fenpropimorph)

Das Pflanzenschutzmittel Corbel ist eine Cyclohexanon Lösung des Wirkstoffes Fenpropimorph. Diese Lösung brennt unter der Entwicklung dichter, gelber Rauchschwaden.

Das Hauptverbrennungsprodukt bei ausreichend ventilerter Verbrennung (GER < 1) ist Benzaldehyd als typisches Oxidationsprodukt aromatischer Verbindungen (Tabelle 26). Der Gehalt an Benzaldehyd nimmt beim Übergang zur unterventilierten Verbrennung zugunsten kondensierter Aromaten ab.

Die Morpholingruppe im Edukt als Stickstoffquelle führt zur Bildung von HCN im Brandgas. Die Cyanidbildung steigt mit dem GER. Die Konzentration an Naphthalin im Brandgas nimmt demgegenüber zugunsten höher kondensierter Aromaten ab. Beide Effekte kombiniert, führen zu dem leicht steigenden Konzentrationsverlauf der Naphthonitrile.

Das Wirkstoffmolekül selber, aber auch die Formulierungshilfe Cyclohexanon enthalten aliphatische Kohlenwasserstoffe. Intermediär auftretende Methyl-, Ethen- und Buten-Radikale führen zu signifikanten Konzentrationen an substituierten Naphthalinen, wie Methyl-Naphthalin oder Vinyl-Naphthalin (Abbildung 72).

Tabelle 26: Brandfolgeprodukte von Corbel in [mg/g]

	GER < 1	GER ~ 1	GER > 1
Benzaldehyd	2,36	0,312	0,106
2-Methyl-Naphthalin	1,06	3,51	0,099
1-Methyl-Naphthalin	0,49	1,54	0,044
1,1-Biphenyl	0,72	1,11	0,095
1-Naphthonitril	0,412	0,600	0,499
2-Naphthonitril	0,653	1,01	0,909
Ethenyl-Naphthalin	1,87	1,95	0,626
2-Phenyl-naphthalin	0,466	0,559	0,775
Fenpropimorph	n.n.	0,002	n.n.
Naphthalin	0,966	1,07	0,050
Phenanthren	2,03	0,268	1,96
Anthracen	0,453	0,086	0,598

n.n. = nicht nachgewiesen

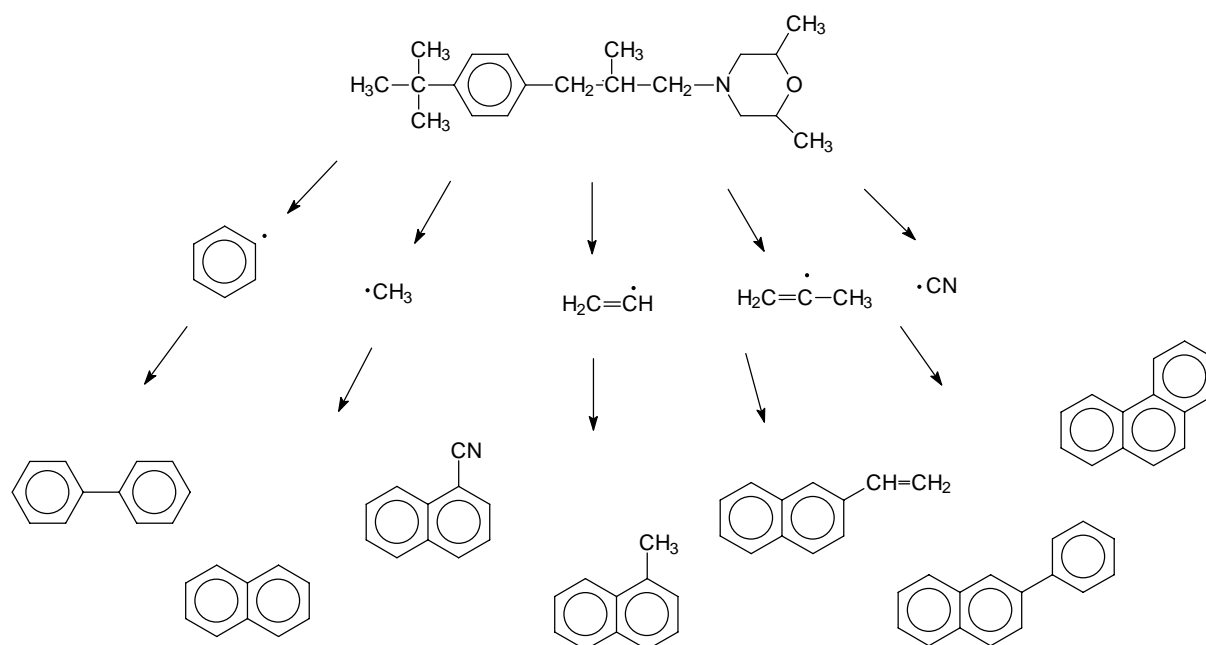


Abbildung 72: Brandfolgeprodukte von Fenpropimorph (Corbel)

5.2.3.4 Brandfolgeprodukte von Euparen® WG (Diclofluanid)

Die Hauptverbrennungsprodukte, die im Brandgas von Euparen identifiziert wurden sind in Tabelle 27 wiedergegeben. Das Wirkstoffmolekül enthält zwei Chlortome und ein Fluoratom, dennoch konnten weder chlorierte noch fluorierte Produkte nachgewiesen werden. Das Schadstoffspektrum wird primär vom Phenylring und dem Stickstoff in der Sulphamid-Gruppe bestimmt. Insgesamt ist die Ausbeute an organischen Schadstoffen sehr gering. Erst bei Verbrennungen unter Sauerstoffmangelbedingungen ($GER > 1$) entsteht Benzonitril in einer Konzentration von 10 mg/g.

Euparen neigt dementsprechend auch nicht zur Bildung polyaromatischer Kohlenwasserstoffe. Die Summe der PAH beträgt selbst unter den Bedingungen $GER > 1$ lediglich 20,5 µg/g.

Tabelle 27: Brandfolgeprodukte von Euparen (Diclofluanid) in [mg/g]

	GER < 1	GER ~ 1	GER > 1
Phenol	0,016	n.n.	0,137
Benzonitril	n.n.	0,074	9,96
1,4-Dicyanobenzol	0,035	0,089	0,437
1,2-Dicyanobenzol	0,016	0,022	0,228
Diclofluanid	n.n.	n.n.	n.n.

n.n. = nicht nachgewiesen

5.2.3.5 Brandfolgeprodukte von Basamid (Dazomet)

Dazomet ist eine temperaturempfindliche Verbindung, die sich schon ab 50 °C zersetzt. Als primäre Zersetzungsprodukte kann man CS₂ und Mono- bis Trimethylamin aus der Struktur ableiten.

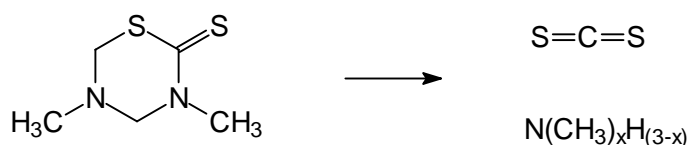


Abbildung 73: Zersetzung von Dazomet

Das technische Handelsprodukt Basamid enthält 97 Gew.-% Dazomet. Die Brandfolgeprodukte werden somit ausschließlich aus den Fragmenten des Wirkstoffs gebildet. In Tabelle 28 sind die Konzentrationen der Produkte im Brandgas angegeben. Es konnten lediglich die Verbindungen Benzonitril und Benzothiazol identifiziert werden. Beide Verbindungen treten in geringen Konzentrationen auf. Darüber hinaus entsteht bei der Verbrennung von Dazomet eine Verbindung, die nicht identifiziert werden konnte. Diese Verbindung liegt in zwei Isomeren vor. Das Massenspektrum ist im Anhang abgebildet.

Tabelle 28: Brandfolgeprodukte von Basamid (Dazomet) in [mg/g]

	GER < 1	GER ~ 1	GER > 1
nicht identifiziert [U2] ^(a)	n.n.	0,171	0,755
Anilin	n.n.	n.n.	n.n.
Benzonitril	0,186	0,120	0,309
Benzothiazol	0,039	0,005	n.n.
Benzothiophen	n.n.	n.n.	0,020
Dazomet	n.n.	n.n.	n.n.

^(a) 2 Isomere, quantifiziert als Dazomet, n.n. = nicht nachgewiesen

5.2.3.6 Brandfolgeprodukte von Sencor WG70 (Metribuzin)

Das Schadstoffprofil von Sencor WG70 wird durch den hohen Anteil an Stickstoff im Wirkstoffmolekül bestimmt. Der organisch gebundene Stickstoff wird durch die Verbrennung zu Cyanid umgesetzt, welches die gebildeten Aromaten funktionalisiert (Tabelle 29). Das Hauptverbrennungsprodukt ist daher auch Benzonitril. Daneben treten auch methylierte Benzonitrile und Dicyanbenzol auf. Bei der Bildung der Aromaten aus den aliphatischen Strukturen werden auch PASH gebildet (62 µg/g bei GER > 1). Die Ausgangsverbindung ist nicht mehr nachweisbar.

Auch bei der Verbrennung von Sencor tritt die nicht identifizierte Verbindung [U2] auf. Um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurde diese Verbindung auch hier als Dazomet quantifiziert.

Die Konzentration der organischen Substanzen im Brandgas nimmt mit dem Äquivalenzverhältnis zu.

Tabelle 29: Brandfolgeprodukte von Sencor WG70 (Metribuzin) in [mg/g]

	GER < 1	GER ~ 1	GER > 1
Benzonitril	6,22	7,03	19,1
1-Naphthonitril	0,015	0,269	0,314
2-Naphthonitril	0,011	0,245	0,304
o/p-Dicyanobenzol	0,186	0,846	1,304
m-Dicyanobenzol	0,055	0,302	0,464
Metribuzin	n.n.	n.n.	n.n.
m-Methylbenzonitril	n.n.	0,088	0,392
o-Methylbenzonitril	n.n.	0,103	0,438
p-Methylbenzonitril	n.n.	0,065	0,263
nicht identifiziert [U2] ^(a)	0,335	0,625	1,95

^(a) 2 Isomere, quantifiziert als Dazomet, n.n. = nicht nachgewiesen

5.2.4 Vergleich der PAH-Bildung der untersuchten Pflanzenschutzmittel

Bei der Untersuchung der unterschiedlichen Pflanzenschutzmittel gibt es auffällige Gemeinsamkeiten, die auf strukturelle Ähnlichkeiten, bzw. auf die Formulierhilfen zurückzuführen sind.

Betrachtet man PAH-Bildung bei der Verbrennung der untersuchten Pflanzenschutzmittel, so fallen die Formulierungen Lebaycid, Corbel und Perfekthion durch hohe Bildungsraten auf. Diese drei Pflanzenschutzmittel liegen als organische Wirkstofflösungen vor (Lebaycid in Xylol, Corbel in Cyclohexanon, Perfekthion in Cyclohexanon und Xylol). Xylol kann als aromatischer Precursor für die PAH-Bildung aufgefaßt werden. Die aromatische Struktur ist thermodynamisch stabil und wird vermutlich nicht aufgespalten. Cyclohexanon kann über zwei Wege zur PAH-Bildung beitragen. Zum einen führt die sukzessive Abspaltung von Wasserstoffatomen und eine Enolisierung der Ketogruppe zum Phenol, welches über Annelierungsreaktionen zu polyaromatischen Strukturen reagieren kann, zum anderen erhöht Cyclohexanon die Konzentration von organisch gebundenem Kohlenstoff in der Gasphase und kann über eine De-Novo-Synthese zur Bildung von Aromaten beitragen. Beide Mechanismen sind denkbar.

Lebaycid mit dem Wirkstoff Fenthion und Perfekthion mit dem Wirkstoff Dazomet sind Phosphorthioate, deren Schwefelatom zur Bildung von Heterocyclen (PASH) führt. Dies deutet darauf hin, daß die De-Novo-Synthese bei der Bildung von Polyaromaten zumindest einen Anteil hat.

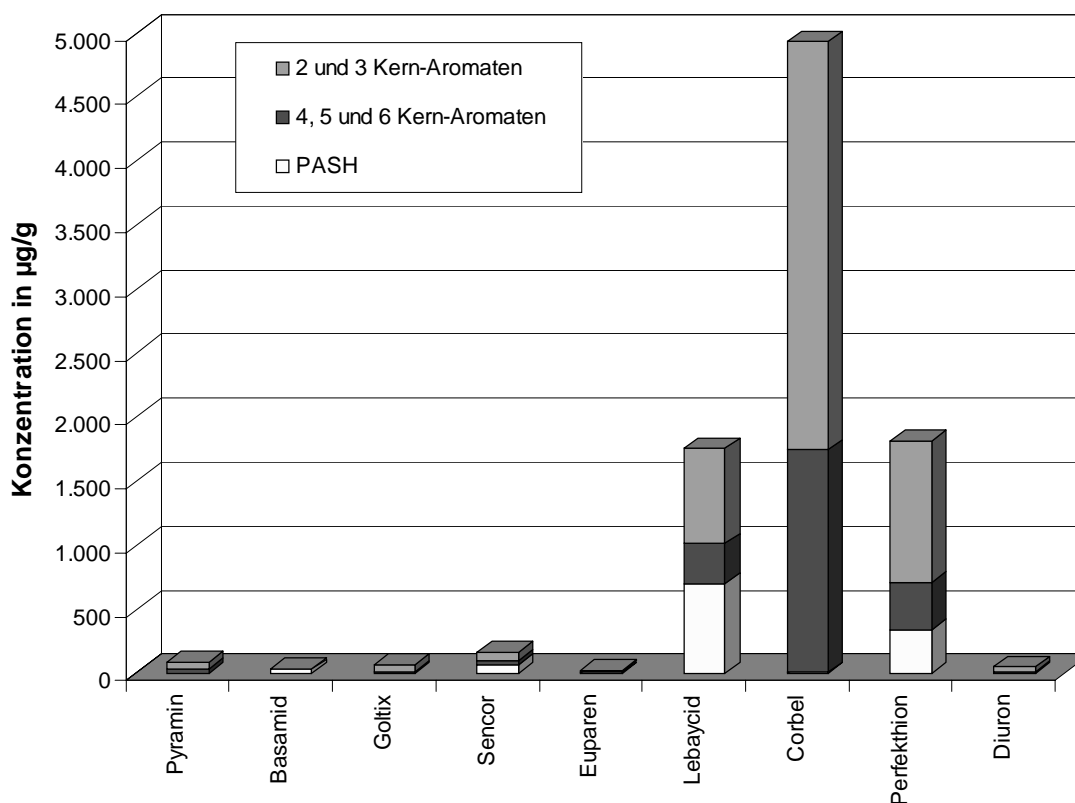


Abbildung 74: PAH und PASH-Bildung bei der Verbrennung der untersuchten Pflanzenschutzmittelformulierung, GER > 1

5.2.5 Problematik des Up-Scaling

Das Ziel der Brandforschung ist es, mit einem überschaubaren Set an Versuchen im Labormaßstab den realen Brand vorherzusagen. Mit Hilfe der Mikroverbrennungsapparaturen sollen die Schadstoffprofile unterschiedlicher Ausgangsverbindungen ermittelt werden. Einwaagen im mg-Bereich sind apparativ leicht zu handhaben und der Versuchsaufbau ist für analytische Anforderungen optimiert. Die Übertragbarkeit der so gewonnenen Ergebnisse auf Versuche im größeren Maßstab oder reale Brandszenarien wird in der Literatur kontrovers diskutiert (Morikawa 1987, Merz 1986, Grand 1985, Braun 1990, Brabauskas 1991, Stamm 1993,

Wichmann 1994). Der Einsatz von Mikroverbrennungsapparaturen ist nach Stamm ungeeignet, vielmehr ist es notwendig größere, auch vom Aufbau der Realität angenäherte Versuche in Brandkammern durchzuführen, ohne zu vergessen, daß jede Simulation eines realen Brandes im Labormaßstab nur eine mehr oder weniger gute Näherung darstellen kann.

Die Simulation in einem Modell beinhaltet immer sowohl die Abstraktion (Ausklammern von Besonderheiten) als auch die Isolation (Beschränkung auf wesentliche Parameter). Die Brandsimulation im Labormaßstab kann somit niemals einen realen Brand in allen individuellen Einzelheiten nachstellen. Jedes Up-Scaling ermöglicht die Hinzunahme neuer Parameter, die bei der Mikroverbrennung nicht berücksichtigt werden können:

- Mit steigender Größe der Simulation nimmt die Homogenität der gewählten Parameter ab. Für den Realbrand als zu simulierendes Szenario lassen sich diese Parameter nicht mehr als eine (homogene) Größe angeben. Vielmehr setzt sich der Brand aus einem Set an unterschiedlichen Szenarien zusammen. Insbesondere die Größen Brandgut, Temperatur und Ventilation unterliegen starken räumlichen Unterschieden, die vermutlich die komplette Schwankungsbreite abdecken.
- Die geometrische Anordnung des Brandgutes beeinflusst die Brandausbreitung und die Energiefreisetzungsraten. Lagerstapel mit definierten Stapelabständen können zu „Schornsteineffekten“ führen, die die Brandausbreitung erheblich beschleunigen (Kunkelmann 1991).
- Entscheidend für die Freisetzung von Schadstoffen aus einem Gebäude und für die Entwicklung der Ventilationsbedingungen ist die Frage, ob und wenn ja zu welchem Zeitpunkt mit einer brandbedingten Zerstörung von Umfassungsbauteilen (Fenster, Dach, Wände) zu rechnen ist (Hosser 1991).
- Von entscheidender Bedeutung bei der Ausbreitung von Bränden im Lagerbereich ist, wie schnell sich eine Umverpackung, bei sonst konstanten Bedingungen, zünden läßt. Diese Zündung hängt u.a. von der thermischen Vorgeschichte der Verpackung ab (Kunkelmann 1991).
- Die Beaufschlagung des Brandherdes mit Löschwasser wird sich auf die Bilanzierung der Schadstoffkonzentrationen auswirken. Zum einen werden wasserlösliche Pflanzenschutzmittelformulierungen bevorzugt mit ablaufendem

Löschwasser ausgetragen, zum anderen können bestimmte Schadstoffe mit dem Wasserdampf über die Gasphase in die Atmosphäre eingetragen werden (Lorenz 1996).

Die aufgezeigten Einflußfaktoren geben lediglich einen Einblick in die Problemstellung, zeigen aber deutlich, daß ein Up-Scaling (Hinzunahme neuer Parameter) immer mit einer Zunahme der Komplexität verbunden ist. In Abhängigkeit der Fragestellung werden unterschiedliche Skalierungen zur Anwendung kommen (Purser 1991). In Simulationen zur Ermittlung der Brandausbreitung zum Beispiel ist lediglich das Verpackungsmaterial und die geometrische Anordnung von Bedeutung. Solche Verbrennungen müssen nicht mit realen Pflanzenschutzmitteln durchgeführt werden. Hier können Ersatzstoffe mit ähnlichem Zündverhalten genutzt werden (z. B. Polyethylen).

Der Wert einer Mikroverbrennung hängt entscheidend von der Auswahl aussagekräftiger Parameter ab. Um einen Realbrand zumindest vereinfacht abbilden zu können, muß die Mikroverbrennung in der Flamme ablaufen.

Die Kenngrößen, die die Schadstoffbildung in der Flamme beeinflussen, sind die Temperatur und die zur Oxidation zur Verfügung stehende Menge des Sauerstoffes. Die Temperatur in der Flamme ist eine resultierende Größe, die nicht von der Ofentemperatur vorgegeben werden kann. Das Sauerstoffangebot kann durch das Äquivalenzverhältnis beschrieben werden. Bei der Durchführung von Mikroverbrennungen sollte somit als zweiter Parameter das Äquivalenzverhältnis gewählt werden. Die Anbindung an reale Brandszenarien erfolgt dann zum einen über den Abbrand, zum anderen über das Äquivalenzverhältnis. Hierbei ist abzuschätzen, ob der Brand ausreichend ventiliert ist oder unter Sauerstoffmangel abläuft. Diese Einschätzung ist für einen erfahrenen Feuerwehrmann unproblematisch.

Die Übertragung auf Versuche im größeren Maßstab kann differenzierter erfolgen, da hier die Ventilation und die Abbrandrate häufig sowieso ermittelt werden.

6 Zusammenfassung

Brände in Pflanzenschutzmittellagern stellen für den Menschen und für die Umwelt eine außerordentliche Gefahr dar. Der Brand in der Lagerhalle B956 der Firma Sandoz in Basel (Schweizerhalle) am 1. November 1986 hat gezeigt, daß die Auswirkungen auf die Umwelt nicht lokal beschränkt bleiben und zeitlich vorhalten können. Zur Entwicklung und Dimensionierung von Schutzkonzepten baulicher und organisatorischer Art ist die Kenntnis der im Brandfall zu erwartenden Schadstoffe erforderlich. Hierzu werden Brandsimulationen in verschiedenen Größenordnungen durchgeführt. Die Bedeutung der Mikroverbrennung liegt in der Ermittlung der Schadstoffspektren, da hier eine Vielzahl an Versuchen mit geringen Kosten und geringem technischen Aufwand durchgeführt werden können.

Das globale Äquivalenzverhältnis (Verhältnis zwischen dem zur Verfügung stehenden Sauerstoff und dem theoretisch benötigten Sauerstoff im stöchiometrischen Fall) ist ein aussagekräftiger Parameter zur Beschreibung eines Brandszenarios. Viele Systemeigenschaften eines Brandes hängen direkt vom Äquivalenzverhältnis ab. Die Übertragung dieses Parameters auf die Brandsimulation in Mikroverbrennungen ist bisher in der Literatur nicht beschrieben. In dieser Arbeit wurde der Röhrenofen als bekannte Verbrennungsapparatur für die Brandsimulation modifiziert. Durch zeitaufgelöste CO₂-Messung im Brandgas kann die Abbrandrate als grundlegende Größe hinreichend genau ermittelt werden. Durch konsequent isobare Versuchsführung wird der angebotene Sauerstoff berechnet und das Äquivalenzverhältnis anschließend aus diesen Größen auch für Mikroverbrennungen berechnet.

Die Probenahme wurde für die analytische Fragestellung optimiert. Für die quantitative Beprobung der Brandgase wurden ein basischer Wäscher und Röhrchen mit Tenax und Kieselgel als Sorptionsmaterial verwendet. Insgesamt wurden neun Pflanzenschutzmittel auf ihr Schadstoffprofil hin untersucht (Goltix[®] WG, Lebaycid[®], Perfekthion, Corbel, Basamid, Sencor[®] WG70, Pyramin DF, Diuron und Euparen[®] WG). Die Analytik der Brandgase zeigte, daß es von entscheidender Bedeutung für die Ausbeute an organischen Schadstoffen ist, ob das Brandgut in der Gasphase zündet. Liegt eine echte Verbrennung vor, so ist die Konzentration der Schadstoffe annähernd um eine Zehnerpotenz niedriger, als wenn die Simulation unter gleichen Bedingungen ohne Zündung verläuft. Der Gehalt an neu gebildeten organischen Verbindungen ist bei Verbrennungen in der Flamme primär vom

Äquivalenzverhältnis abhängig. Mit steigendem Äquivalenzverhältnis (Sauerstoffmangel) nimmt der Schadstoffgehalt im untersuchten Temperaturintervall (700 °C bis 950 °C) weitgehend unabhängig von der Ofentemperatur zu. Die Ofentemperatur beeinflusst das Schadstoffprofil über die Geschwindigkeit des Phasenübergangs und damit über die Massenstromdichte in der Gasphase. Die Verbrennungstemperatur entspricht nicht der Ofentemperatur, sondern liegt über diesem Wert und ist vom Heizwert des Brandgutes, dem Äquivalenzverhältnis und dem Wärmeverlust abhängig. Die Verbrennungstemperatur und das Äquivalenzverhältnis bestimmen das Schadstoffprofil. Die Zündung ist vom Erreichen der kritischen Massenstromdichte, dem Sauerstoffgehalt der Verbrennungsluft und der Aktivierungsenergie abhängig.

Zündet das Gemisch in der Gasphase nicht, so ähnelt das Produktspektrum pyrolytischen Versuchen. Angebotener Sauerstoff mindert die Konzentration der Schadstoffe über flammenlose Oxidationsprozesse. Eine Ausnahme bildet der Zerfall der thermolabilen Substanz Diuron in die primären Zersetzungsprodukte. Bei 600 °C scheint dieser Zerfall durch Sauerstoff begünstigt zu werden.

Bei der Untersuchung der handelsüblichen Formulierungen zeigte sich, daß die bei der Verbrennung entstehenden organischen Verbindungen häufig stark von der Formulierung beeinflusst wurden. Die Struktur der Ausgangsverbindung findet sich in den Brandgasen in solchen Fällen nicht wieder. Bei den entstehenden Verbindungen spielen polycyclische aromatische Verbindungen und Heterocyclen eine wichtige Rolle. Neben den PAH sind in dieser Arbeit auch die Schwefelheterocyclen und exemplarisch die Stickstoffheterocyclen untersucht worden.

7 Literatur

Anonymus (1983): Ringversuche zur Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen, DGMK-Projekt 159, 1-16

Atkinson, G. T., Jagger, S. F. (1992): Exposure of organophosphorus pesticides to turbulent diffusion flames, J. Loss Prev. Proc. Ind. 5, 271-277

Atkinson, G. T., Jagger, S. F. (1994): Assessment of Hazards from Warehouse Fires Involving Toxic Materials, Fire Safety J. 22, 107-123

Brabauskas, V. (1991): Effective Measurement Techniques for Heat, Smoke and Toxic Fire Gases, Fire Safety J. 17, 13-26

Brabauskas, V. (1995): The Generation of CO in Bench-scale Fire Tests and the Prediction for Real-scale Fires, Fire and Materials 19, 205-213

Braun, E., Gann, R. G., Levin, B. C., Paabo, M. (1990): Combustion Product Toxic Potency Measurements: Comparison of a Small Scale Test and Real-World Fires, J. Fire Sci. 8, 63-79

Breuer (1986): Schutz von Betriebs- und Geschäftsgeheimnissen im Umweltrecht, Neue Zeitschrift für Verwaltungsrecht, 171f

Brockhaus-Enzyklopädie (1989): Hill-Reaktion, in: Band 10, 19. Auflage, Mannheim

Cabelka, U. (1993): Brände in Pflanzenschutzmittellägern, TÜ 34 Nr. 11, 442-447

Capel, P. D., Giger, W., Reichert, P., Wanner, O. (1988): Accidental input of pesticides into the Rhine river, Environ. Sci. Technol. 22, 992-996

Cohen, Y., Aizenshtat, Z. (1993): Isothermal fluidized-bed studies on the kinetics and pyroproducts of linear and branched poly(p-phenylene sulfide) and proposed mechanisms, J. Anal. Appl. Pyrolysis 27, 131-143

Cwiklinski, C. (1992): Incendie dans les stockages de produits phytosanitaires, R.G.S., Janvier/Février 110, 41-45

Davidson, R. M. (1994): Quantifying organic sulfur in coal, Fuel 73, 988-1005

Dehnen, W., Pitz, N., Tomingas, R. (1978): The mutagenicity of airborne particulate pollutants, Cancer Letters 4, 5-12

Dr. Lange (1997): Anleitung zum Küvetten-Test LCK 316, für CADAS 100, Ausgabe 97/06, Dr. Lange, Düsseldorf

Drysdale, D. (1985): An Introduction to Fire Dynamics, A Wiley-Interscience publication, ISBN 0-471-90613-1, 14

EPA, United States Environmental Protection Agency (1982): EPA-Test-Method: Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, Method 610, Environmental Monitoring and Support Laboratory, Cincinnati Ohio 45268

Engler, A., Pieler, J., Einbrodt, H. J. (1990): Gefährdungsabschätzung von Brandgasen und Brandrückständen unter humantoxischen Gesichtspunkten, Wissenschaft und Umwelt 4, 191-204

Fellenberg, G. (1990): Chemie der Umweltbelastung, Stuttgart: Teubner, 163 ff,

Franck, H. G. (1987): Industrielle Aromatenchemie, Springer Verlag, Berlin, 27ff

Gardiner jr., W. C. (1982): Das chemische Innenleben einer Flamme, Spektrum der Wissenschaft 4, 1982, 90-101

Gomez, M. J., Bruneau, C., Soyer, N., Brault, A. (1988): Thermal Degradation of Chlorphenoxy Acid Herbicides, J. Agric. Food. Chem. 36, 649-653

Grand, A. F., Kaplan, H. L., Beitel, J. J., Switzer, W. G., Hartzell, G. E. (1985): An Evaluation of Toxic Hazards from Full-scale Furnished Room Fire Studies, ASTM Spec. Tech. Publ. 882, 330-353

Grimmer, G. (1985): Vorkommen, Analytik und Bedeutung der PAH als Umweltcarcinogene, Erdöl und Kohle - Erdgas - Petrochemie vereinigt mit Brennstoffchemie, Bd. 38, Heft 7, 310-314

Grimmer, G., Böhnke, H. (1976): Anreicherung und gaschromatographische Profilanalyse der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe in Schmieröl, Chromatographia 9, 30-40

Grimmer, G., Jacob, J., Naujak, K. W. (1981): Profile of the polycyclic aromatic compounds from crude oils, Part 1. Inventory by GCGC/MS - PAH in environmental Materials, Fresenius Z. Anal. Chem. 306, 347-355

Grimmer, G., Jacob, J., Naujak, K. W. (1983): Profile of the polycyclic aromatic compounds from crude oils, Part 3. Inventory by GCGC/MS - PAH in environmental Materials, Fresenius Z. Anal. Chem. 314, 29-36

Grimmer, G., Naujack, K. W. (1985): Determination of Basic Nitrogen-Containing Polycyclic Aromatic Compounds (Azaarene) in Petroleum and Petroleum Products, Fresenius Z. Anal. Chem. 321, 27-31

Hagen, E. (1987): Analyse von Brandversuchen in großen Hallen, in „Brandschutz – Forschung und Praxis“ Kurzreferate zum Fachseminar, Zentralstelle für Weiterbildung der TU-Braunschweig, Eigenverlag, 19-29

Hansen, P. C., Eckert, C. A. (1986): An improved transpiration method for the measurement of very low vapour pressures, J. Chem. Eng. Data 31, 1-3

Hirao, K., Shinohara, Y, Tsuda, H., Fukushima, S., Takahashi, N. (1976): Carcinogenic activity of Quinoline on rat liver, Cancer Res. 36, 329-335

Hoffmann, D., Wynder, E. (1971): Study of tobacco carcinogenesis, VI. tumor initiators, tumor accelerators and tumor promoting activity of condensate fractions, Cancer 27, 848-864

Honda, I. Yoneyama, K., Konnai, M. Takahashi, N., Yoshida, S. (1990): Inhibition of photosynthetic electron transport, Agric. Biol. Chem. 54, 1071-1072

Hosser, D., Siegfried, W. (1991): Brandschutzkonzepte für Gebäude mit besonderer Lagerung und Nachweismöglichkeiten, Kurzreferat in „Brandschutz – Forschung und Praxis“, 4. Fachseminar, Braunschweiger Brandschutztag 91, Eigenverlag TU-Braunschweig, 165-176

Jahnson, P. (1991): Bildung und Abbau N-haltiger Verbindungen, insbesondere von HCN, NH₃ und NO in turbulenten Diffusionsflammen, Dissertation Universität Karlsruhe

Jacob, J. (1990): Sulfur analogues of polycyclic aromatic hydrocarbons (thiaarenes), Cambridge university press, Cambridge, 1-111

Kaltofen, R., Eckert, G., Mede, V., Thomas, H. (1985): Verfahrenstechnik in Chemiebetrieben, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 59 f

Klusmeier, W., Kettrup, A., Ohrbach, K. H., Kühn, P. (1989a): Investigations into the thermal decomposition of selected pesticides, J. Anal. Appl. Pyrolysis 1, 205-211

Klusmeier, W., Kettrup, A., Ohrbach, K.-H., Kühn, P. (1989b): Investigations into the thermal decomposition of the pesticides Metoxorun and Chloridazon, J. Anal. Appl. Pyrolysis 1, 213-219

Koch, R. (1989): Umweltchemikalien: physikalisch-chemische Daten, Toxizitäten, Grenz- und Richtwerte, Umweltverhalten, VCH-Weinheim, 316-352

Kolb, M. (1994): Entwicklung einer analytischen Trennmethode zur Bestimmung organischer Schadstoffe in Sedimenten, Dissertation, Technische Universität Braunschweig, Papierflieger, Clausthal-Zellerfeld, 127ff

Kunkelmann, J. (1991): Untersuchungen zur Brandausbreitung bei unterschiedlichen Lagergütern, Kurzreferat in „Brandschutz – Forschung und Praxis“, 4. Fachseminar, Braunschweiger Brandschutztag 91, Eigenverlag TU-Braunschweig, 25-36

Lahaniatis, E. S., Korte, F., Clausen, E., Bieniek, D. (1985): Bildung von 2,3,7,8-TCDD bei der Thermolyse von ausgewählten chlorierten organischen Verbindungen, Chemosphere 14, 233-238

Lahaniatis, E., Clausen, E., Fytianos, K. (1988): Thermolyse von chlorierten organischen Verbindungen, eine Quelle für Octachlorstyrol in der Umwelt, Naturwissenschaften 75, 93-94

Lhomme, V., Bruneau, C., Soyer, N., Brault, A. (1984): Thermal Behaviour of Some Organic Phosphates, Industrial and Engineering Chemistry, Product Research and Development 23, 98-102

Lorenz, W. (1996): Organische Schadstoffe bei Bränden, Analytik und Umweltauswirkungen, Clausthal-Zellerfeld, Papierflieger, ISBN 3-931986-23-3

- LUA NRW (1997): Brand- und Zersetzungsprodukte, Abschlußbericht des Projekts „Integration von Daten zu Brand- und Zersetzungsprodukten in das Informationssystem für gefährliche/umweltgefährdende Stoffe (IGS), Essen
- Markert, F. (1996): Results for CNBA and TMTM Combustion in a DIN Furnace, Toxfire, Grafisk Service, Risø, ISBN 87-550-2168-9
- Meharg, A. A. (1994): Assessing the environmental distribution of pollutants released from chemical accidents, Environ. Rev. 2, 121-132
- Merck (1998): Chemikalien und Reagenzien, Merck KgaA, Darmstadt
- Merz, W., Winkler, K., Neu, H. J., Gorbach, S., Kuck, M., Muffler, H. (1986): Ein Verfahren zur Erzeugung und analytischen Charakterisierung von Brandgasen, Fresenius Z. Anal. Chemie 325, 449-460
- Mingenbach, H. (1991): Anforderungen an Gefahrstofflager aus der Sicht des Brand-schutzes, TÜ Bd. 32 Nr. 4, 152-154
- Moran, M. J., Shapiro, H. N. (1988): Fundamentals of engineering thermodynamics, VCH Wiley, New York u.a., ISBN 0-471-89576-8
- Morikawa, T. (1978): Evolution of Hydrogen Cyanide during Combustion and Pyrolysis, J. Comb. Tox. 5, 315-330
- Morikawa, T., Yanai, E. (1986): Toxic gases evolution from air-controlled fires in a semi-full scale room, J. Fire Sci. 4, 299-314
- Moriske, H.-J., Block, I., Rüden, H. (1984): Forum Städte-Hygiene 35, 113-121
- Müller, K.-D., Husmann, H., Nalik, H. P., Schomburg, G. (1990): Trans-esterification of fatty acids from Microorganisms and Human Blood Serum by Trimethylsulfonium Hydroxide (TMSH) for GC-Analysis, Chromatographia 30, 245-247
- Papenhausen, V. (1989): Gefahrstofflager: Planung, Genehmigung und Bau, Tagung Baden-Baden, 7./8. März 1989, VDI-Ges. Bautechnik, Düsseldorf, VDI-Verlag, VDI-Berichte 726, 377-387

Perkow, W., Ploss, H. (1993): Wirksubstanzen der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, 3. Auflage, Blackwell Wissenschaftsverlag, Berlin

Pitts W. M. (1994): Application of Thermodynamic and Detailed Chemical Kinetic Modelling to Understanding Combustion Product Generation in Enclosure Fires, Fire Safety J. 23, 271-303

Pott, F., Tomingas, R., Brockhaus, A., Huth, F. (1980): Studies on the tumourigenicity of extracts and their fractions of airborne particulates with the subcutaneous test in the mouse, Zbl. Bakt. Hyg. I. Abt. Orig. 170, 17-34

Purser, D. A. (1991): The Relationship of Small Scale Toxicity Test Data to Full Scale Fire Hazard, in: Technical and Marketing Issues impacting the fire safety of electrical, electronic and composite applications: papers, The Fire Retardant Chemical Association, 131-149

Rempe, A., Rodewald, G. (1985): Brandlehre, Verlag W. Kohlhammer, Stuttgart, Deutscher Gemeindeverlag

Rolfes, J., Andersson, J. (1997): Selektive Detektion von aromatischen Schwefelheterocyclen, GIT Laborzeitschrift 1, 16-21

Rosemann. R. (1998): Charakterisierung der Produkte einer Abfallpyrolyseanlage, Dissertation, Technische Universität Braunschweig, elektronische Veröffentlichung: www.biblio.tu-bs.de/ediss/data/19981203a/19981203a.html

Sasse, H. R., Einbrodt, H. J., Prager, F. H. (1988): Development of a Safety Concept for Assessment of the Toxicity of Products, J. Fire Sci. 6, 42-61

Seeger, P. (1987): Chemie und Physik des Brandes, in: Verband der Chemischen Industrie: Brände und ihre Vermeidung, Bd. 1: Frankfurt, 21-28

Seemayer, N., Manojlovic, N. (1980): Cytotoxic effects of air pollutants on mammalian cells in vitro, Toxicology 17, 177-182

Sistovaris, N., Asshauer, J., Jeske, V., Schuster, F. (1989): Combustion processes in laboratory devices - fire simulation using the lambda 'concept - extent of formation of hydrocyanic acid and aromatic compounds, Fresenius Z. Anal. Chem. 334, 221-225

- Sklorz, M. (1998): Verbrennungsexperimente mit Kunststoffen, Erzeugung und chemisch-toxikologische Charakterisierung von Löschwasser und Rauchgas, Fortschritt Berichte VDI Reihe 15: Umwelttechnik, Nr. 197, Düsseldorf: VDI Verlag GmbH
- Stamm, E. (1993): Toxizitätszunahme bei Kunststoffbrandgasen durch Flammenschutzmaßnahmen, Staub – Reinhaltung der Luft 53, 17-20
- Tomingas, R., Mönch, W. (1986): Remarks on the Detection of Aza Arenes in Airborne Particulates, Chromatographia 21, 327-330
- Tsuchiya, Y. (1995): Chemical Modelling of Fire Gases, J. Fire Sci. 13, 214-223
- Turns, S. R. (1996): An introduction to combustion: concepts and applications, McGraw-Hill series in mechanical engineering, ISBN 0-07-911812-7, S. 19
- Van Duuren, B., Bilbao, J., Joseph, C. (1960): The carcinogenic nitrogen heterocyclics in cigarette-smoke condensate, J. Nat. Cancer Inst. 25, 53-61
- VdS (1994): Leitlinie zur Brandschadensanierung, Verband der Sachversicherer e.V., VdS 2357, 4
- Wang, T., Brockhaus, A. (1976): The content of the tar compound benz(c)acridine in the air of two cities in North-Rhine-Westphalia, Mikrochim. Acta 1/2, 55-60
- Warnatz, J. (1997): Verbrennung: Physikalisch-Chemische Grundlagen, Modellierung und Simulation, Experimente, Schadstoffentstehung, Springer Verlag, Berlin u.a., ISBN 3-540-61546-6, 17f
- Wenz, W. (1983): Untersuchungen zur Bildung von höhermolekularen Kohlenwasserstoffen in brennerstabilisierten Flammen unterschiedlicher Brennstoffe und Gemischzusammensetzungen, Dissertation, Darmstadt
- Wichmann, H. (1994): Freisetzung von PCDD, PCDF und PAK bei Fahrzeugbränden in Verkehrstunnelanlagen, Dissertation, TU-Braunschweig
- Williams, P. T., Bottrill, R. P. (1995): Sulfur-polycyclic aromatic hydrocarbons in tyre pyrolysis oil, Fuel 74, 736-742

Wirts, M., Lorenz, W., Bahadir, M. (1998): Does co-combustion of PVC and other plastics lead to enhanced formation of PCDD/F, *Chemosphere* 37, 1489-1500

Wise, S. A., Benner, B. A., Byrd, G. D., Chesler, S. N., Rebbert, R. E., Schantz, M. M. (1988): Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in a coal tar standard reference material, *Anal. Chem.* 60, 887-894

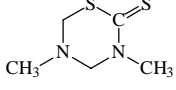
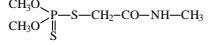
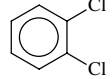
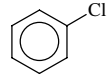
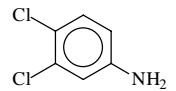
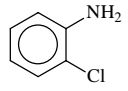
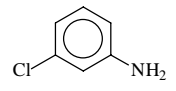
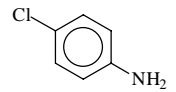
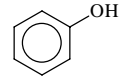
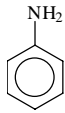
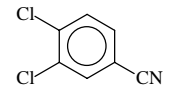
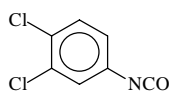
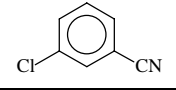
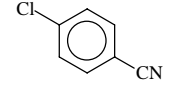
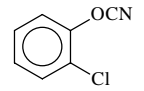
Wise, S. A., Benner, B. A., Chesler, S. N., Hilpert, L. R., Vogt, C. R., May, W. E. (1986): Characterisation of the Polycyclic aromatic Hydrocarbons from two standard reference material air particulate samples, *Anal. Chem.* 58, 3067-3077

Zander, M. (1995): Polycyclische Aromaten, Teubner Studienbücher, Stuttgart, S. 188ff

Zobel, H., Radeck, D., Gutmann, M. (1989): Die Strukturanalyse von heteroverbindungshaltigen Kohlenwasserstoffgemischen mittels HPLC, in: Freiburger Forschungshefte A781, Beiträge zur Analytik von Kohleölen in Hydrier- und Pyrolyseprozessen von Braunkohlen, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 28-43

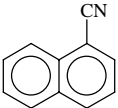
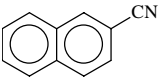
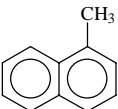
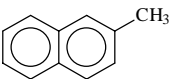
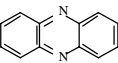

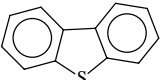
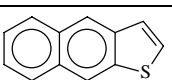
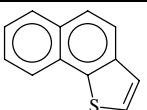
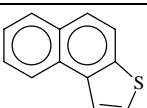
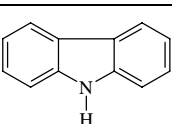
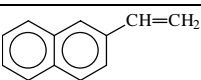
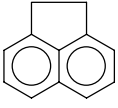
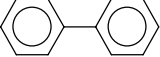
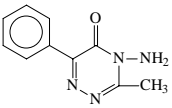
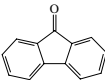
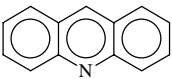
8 Anhang

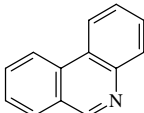
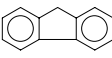
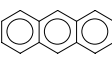
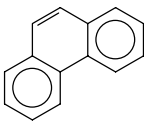

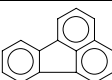
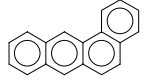
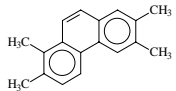
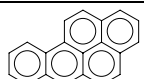
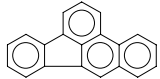
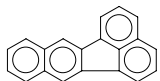
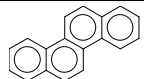
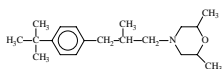

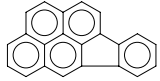
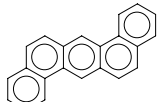
8.1 Liste der identifizierten Verbindungen

Substanz	CAS	Struktur	(m/z) ₁	(m/z) ₂	Summenformel
Dazomet	533-74-4		162	89	C ₅ H ₁₀ N ₂ S ₂
Dimethoat	60-51-5		87	125	C ₅ H ₁₂ NO ₃ PS ₂
1,2-Dichlorbenzol	95-50-1		146	148	C ₆ H ₄ Cl ₂
Chlorbenzol	108-90-7		112	114	C ₆ H ₅ Cl
3,4-Dichloranilin	95-76-1		161	163	C ₆ H ₅ Cl ₂ N
2-Chloranilin	95-51-2		127	129	C ₆ H ₆ ClN
3-Chloranilin	108-42-9		127	129	C ₆ H ₆ ClN
4-Chloranilin	106-47-8		127	129	C ₆ H ₆ ClN
Phenol	108-95-2		94	66	C ₆ H ₆ O
Anilin	62-53-3		93	66	C ₆ H ₇ N
3,4-Dichlorbenzonitril	6574-99-8		171	173	C ₇ H ₃ Cl ₂ N
3,4-Dichlorphenylisocyanat	102-36-3		187	189	C ₇ H ₃ Cl ₂ NO
3-Chlorbenzonitril	766-84-7		137	139	C ₇ H ₄ ClN
4-Chlorbenzonitril	623-03-0		137	139	C ₇ H ₄ ClN
2-Chlorphenylisocyanat	3320-83-0		153	155	C ₇ H ₄ ClNO

Substanz	CAS	Struktur	(m/z) ₁	(m/z) ₂	Summenformel
3-Chlorphenylisocyanat	2909-38-8		153	155	C ₇ H ₄ ClNO
4-Chlorphenylisocyanat	104-12-1		153	155	C ₇ H ₄ ClNO
Benzonitril	100-47-0		103	76	C ₇ H ₅ N
2-Hydroxybenzonitril	611-20-1		119	91	C ₇ H ₅ NO
3-Hydroxybenzonitril	873-62-1		119	91	C ₇ H ₅ NO
4-Hydroxybenzonitril	767-00-0		119	91	C ₇ H ₅ NO
Phenylisocyanat	103-71-9		119	91	C ₇ H ₅ NO
Benzothiazol	95-16-9		135	108	C ₇ H ₅ NS
Benzaldehyd	100-52-7		77	106	C ₇ H ₆ O
Benzamid	55-21-0		121	105	C ₇ H ₇ NO
m-Kresol	108-39-4		108	107	C ₇ H ₈ O
o-Kresol	95-48-7		108	107	C ₇ H ₈ O
p-Kresol	106-44-5		107	108	C ₇ H ₈ O
1,2-Dicyanbenzol	91-15-6		128	101	C ₈ H ₄ N ₂
1,3-Dicyanbenzol	626-17-5		128	101	C ₈ H ₄ N ₂
1,4-Dicyanbenzol	623-26-7		128	101	C ₈ H ₄ N ₂

Substanz	CAS	Struktur	(m/z) ₁	(m/z) ₂	Summenformel
Benzofuran	271-89-6		118	117	C ₈ H ₆ O
Benzothiophen	95-15-8		134	89	C ₈ H ₆ S
2-Methylbenzonitril	529-19-1		117	116	C ₈ H ₇ N
3-Methylbenzonitril	620-22-4		117	116	C ₈ H ₇ N
4-Methylbenzonitril	104-85-8		117	116	C ₈ H ₇ N
Benzoessäuremethylester	93-58-3		105	136	C ₈ H ₈ O ₂
Metribuzin	21087-64-9		198	199	C ₈ H ₁₄ N ₄ OS
5-Chlor-1-phenylpyrazol	1127-84-0		178	180	C ₉ H ₇ ClN ₂
Chinolin	91-22-5		129	102	C ₉ H ₇ N
Isochinolin	119-87-8		179	178	C ₉ H ₇ N
Inden	95-13-6		116	115	C ₉ H ₈
Diclofluamid	1085-98-9		123	167	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O
1,2,3,4-Tetrachlornaphthalin			266	264	C ₁₀ H ₄ Cl ₄
Naphthalin	91-20-3		128	102	C ₁₀ H ₈
Chloridazon	1698-60-8		220	221	C ₁₀ H ₈ ClN ₃ O
2-Phenyl-naphthalin	612-94-2		204	202	C ₁₀ H ₁₂
Fenthion	55-38-9		278	125	C ₁₀ H ₁₅ O ₃ PS ₂

Substanz	CAS	Struktur	(m/z) ₁	(m/z) ₂	Summenformel
1-Naphthonitril	86-53-3		153	126	C ₁₁ H ₇ N
2-Naphthonitril	613-46-7		153	126	C ₁₁ H ₇ N
1-Methylnaphthalin	90-12-0		142	141	C ₁₁ H ₁₀
2-Methylnaphthalin	91-57-6		142	141	C ₁₁ H ₁₀
Phenazin	92-82-0		180	179	C ₁₂ H ₆ N ₂
Acenaphthylen	208-96-8		152	151	C ₁₂ H ₈
Dibenzothiophen	132-65-0		184	139	C ₁₂ H ₈ S
Naphtho[1,2-b]thiophen	234-41-3		184		C ₁₂ H ₈ S
Naphtho[2,1-b]thiophen	233-02-3		184		C ₁₂ H ₈ S
Naphtho[2,3-b]thiophen	268-77-9		184		C ₁₂ H ₈ S
Carbazol	86-74-8		167	166	C ₁₂ H ₉ N
2-Vinylnaphthalin	827-54-3		154	153	C ₁₂ H ₁₀
Acenaphthen	83-32-9		154		C ₁₂ H ₁₀
Biphenyl	92-52-4		154	153	C ₁₂ H ₁₀
Metamitron	41394-05-2		104	202	C ₁₂ H ₁₀ N ₄ O
Fluorenon	486-25-9		180	152	C ₁₃ H ₈ O
Acridin	260-94-6		179	178	C ₁₃ H ₉ N

Substanz	CAS	Struktur	(m/z) ₁	(m/z) ₂	Summenformel
Phenanthridin	229-87-8		179	178	C ₁₃ H ₉ N
Fluoren	86-73-7		166	165	C ₁₃ H ₁₀
Anthracen	120-12-7		178	179	C ₁₄ H ₁₀
Phenanthren	85-01-8		178	179	C ₁₄ H ₁₀
Pyren	129-00-0		202		C ₁₄ H ₁₀
Fluoranthen	206-44-0		202		C ₁₆ H ₁₀
Benzo(a)anthracen	56-55-3		228	226	C ₁₈ H ₁₂
Tetramethylphenanthren	7343-06-8		234	219	C ₁₈ H ₁₈
Benzo(a)pyren	50-32-8		252	253	C ₂₀ H ₁₂
Benzo(b)fluoranthen			252	253	C ₂₀ H ₁₂
Benzo(k)fluoranthen	207-08-9		252	253	C ₂₀ H ₁₂
Chrysen	218-01-9		228	114	C ₂₀ H ₁₂
Fenpropimorph	67546-91-4		128	129	C ₂₀ H ₃₃ NO
Benzo(ghi)perylene	191-24-2		276		C ₂₂ H ₁₂
Indeno(1,2,3-cd)pyren			276		C ₂₂ H ₁₂
Dibenzo(ah)anthracen	53-70-3		278		C ₂₂ H ₁₄

8.2 Quantitative Ergebnisse

8.2.1 Wiederholungsversuche mit Corbel

**Tabelle A.1 : Brandfolgeprodukte von Corbel, Verbrennung bei 600 °C ,
100 mL/min synthetische Luft, Einwaage 10 mg,
alle Werte in µg/g**

	1. Versuch	2. Versuch	3. Versuch
Benzaldehyd	4830	1010	3200
2-Methyl-Naphthalin	1650	1060	1650
1-Methyl-Naphthalin	945	690	962
1,1-Biphenyl	539	349	509
1-Naphthonitril	475	337	496
2-Naphthonitril	373	257	354
Ethenyl-Naphthalin	724	471	752
Phenyl-Naphthalin	53,5	0,02	32,8
Fenpropimorph	122	0,02	101

8.2.2 Mikroverbrennungen mit Pyramin DF

Tabelle A.2: Brandfolgeprodukte von Pyramin DF, 600 °C, alle Werte in mg/g

Sauerstoff in %	0	10	20	30
Phenylisocyanat	1,75	0,96	5,83	0,13
Anilin	1,11	3,69	10,8	0,10
Benzonitril	n.n.	8,88	0,41	0,67
Phenol	0,89	0,75	6,33	12,3
Benzoessäuremethylester	n.n.	3,50	0,69	1,29
Benzothiazol	0,24	n.n.	3,04	0,16
2-Aminobenzonitril	0,06	0,52	5,41	0,27
1,2-Dicyanbenzol	0,003	0,03	0,14	0,01
1,3-Dicyanbenzol	0,002	0,05	0,04	0,03
1,4-Dicyanbenzol	0,04	0,20	1,19	0,26
Benzamid	12,1	83,2	139	96,1
nicht identifiziert [U1]	3,56	1,90	19,3	3,64
2-Cyanphenylacetonitrile	0,25	1,75	2,91	0,60
Chloridazon Umlagerung	12,3	12,1	4,79	0,97
Chloridazon	35,9	n.n.	n.n.	n.n.
Cyanid	n.a.	61,8	35,6	70,8

Die Verbindungen „Chloridazon Umlagerung“ und „nicht identifiziert [U1]“ wurden als Chloridazon quantifiziert, n.n. = nicht nachgewiesen

Tabelle A.3: Verbrennung von Pyramin DF, 600 °C, PAH und PASH in µg/g

Sauerstoff in %	0	10	20	30
PASH	0,79	0,97	0,64	n.n.
PANH	222	369	264	47,8
2-Kern PAH	1,78	3,04	9,63	5,28
3-Kern PAH	6,98	14,3	63,6	7,52
4-Kern PAH	n.n.	2,02	41,0	1,91
5-Kern PAH	n.n.	n.n.	7,87	n.n.
6-Kern PAH	n.n.	n.n.	3,54	n.n.

n.n. = nicht nachgewiesen

Tabelle A.4: Brandfolgeprodukte von Pyramin DF, 700 °C, alle Werte in mg/g

Sauerstoff in %	0	10	20	30
Phenylisocyanat	0,65	0,32	n.n.	n.n.
Anilin	23,3	27,5	0,32	n.n.
Benzonitril	5,71	19,4	n.n.	0,41
Phenol	0,11	4,34	1,29	0,32
Benzoessäuremethylester	n.n.	1,04	0,33	1,06
Benzothiazol	0,56	n.n.	n.n.	0,05
2-Aminobenzonitril	0,88	2,00	n.n.	0,02
1,2-Dicyanbenzol	0,01	0,13	0,20	n.n.
1,3-Dicyanbenzol	0,07	0,28	0,10	n.n.
1,4-Dicyanbenzol	0,29	0,58	0,40	n.n.
Benzamid	37,4	45,5	11,3	0,35
nicht identifiziert [U1]	4,47	2,86	16,8	1,28
2-Cyanphenylacetonitrile	2,32	3,01	n.n.	n.n.
Chloridazon Umlagerung	0,02	0,02	n.n.	n.n.
Chloridazon	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Cyanid	n.a.	78,8	65,2	63,8

Die Verbindungen „Chloridazon Umlagerung“ und „nicht identifiziert [U1]“ wurden als Chloridazon quantifiziert, n.n. = nicht nachgewiesen

Tabelle A.5: Verbrennung von Pyramin DF, 700 °C, PAH und PASH in µg/g

Sauerstoff in %	0	10	20	30
PASH	1,77	n.n.	n.n.	n.n.
PANH	622	171	10,6	23,6
2-Kern PAH	1,69	3,06	21,53	6,01
3-Kern PAH	21,1	6,81	45,9	18,3
4-Kern PAH	2,51	1,20	2,14	n.n.
5-Kern PAH	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
6-Kern PAH	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

n.n. = nicht nachgewiesen

Tabelle A.6: Brandfolgeprodukte von Pyramin DF, 800 °C, alle Werte in mg/g

Sauerstoff in %	0	10	20	30
Phenylisocyanat	1,64	0,08	n.n.	n.n.
Anilin	3,86	4,15	n.n.	n.n.
Benzonitril	14,4	16,9	1,06	n.n.
Phenol	0,15	0,78	0,07	n.n.
Benzoessäuremethylester	n.n.	0,82	0,17	0,16
Benzothiazol	0,23	n.n.	0,59	0,04
2-Aminobenzonitril	3,30	1,33	n.n.	n.n.
1,2-Dicyanbenzol	0,62	0,05	0,04	n.n.
1,3-Dicyanbenzol	1,53	0,16	0,02	n.n.
1,4-Dicyanbenzol	1,94	0,20	0,02	n.n.
Benzamid	37,3	53,6	4,69	n.n.
nicht identifiziert [U1]	5,13	0,64	16,7	2,17
2-Cyanphenylacetonitrile	3,66	0,53	n.n.	n.n.
Chloridazon Umlagerung	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Chloridazon	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Cyanid	n.a.	53,6	17,2	21,6

Die Verbindungen „Chloridazon Umlagerung“ und „nicht identifiziert [U1]“ wurden als Chloridazon quantifiziert, n.n. = nicht nachgewiesen

Tabelle A.7: Verbrennung von Pyramin DF, 800 °C, PAH und PASH in µg/g

Sauerstoff in %	0	10	20	30
PASH	32,1	n.n.	n.n.	n.n.
PANH	2040	104	7	n.n.
2-Kern PAH	80,5	2,00	3,21	0,90
3-Kern PAH	145	4,43	14,2	2,68
4-Kern PAH	46,4	6,43	2,47	n.n.
5-Kern PAH	4,56	n.n.	0,72	n.n.
6-Kern PAH	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

n.n. = nicht nachgewiesen

Tabelle A.8: Brandfolgeprodukte von Pyramin DF, 900 °C, alle Werte in mg/g

Sauerstoff in %	0	10	20	30
Phenylisocyanat	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Anilin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Benzonitril	3,76	28,4	10,3	0,80
Phenol	n.n.	1,82	n.n.	0,06
Benzoessäuremethylester	n.n.	1,82	0,38	0,17
Benzothiazol	0,34	n.n.	0,03	n.n.
2-Aminobenzonitril	0,02	n.n.	n.n.	n.n.
1,2-Dicyanbenzol	n.n.	0,21	0,04	0,03
1,3-Dicyanbenzol	0,13	0,68	0,12	0,06
1,4-Dicyanbenzol	0,17	0,42	0,13	0,05
Benzamid	25,9	29,8	23,4	n.n.
nicht identifiziert [U1]	3,64	3,61	0,69	1,49
2-Cyanphenylacetonitrile	n.n.	0,15	n.n.	n.n.
Chloridazon Umlagerung	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Chloridazon	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Cyanid	n.a.	59,8	40,4	16,6

Die Verbindungen „Chloridazon Umlagerung“ und „nicht identifiziert [U1]“ wurden als Chloridazon quantifiziert, n.n. = nicht nachgewiesen

Tabelle A.9: Verbrennung von Pyramin DF, 900 °C, PAH und PASH in µg/g

Sauerstoff in %	0	10	20	30
PASH	47,3	4,49	n.n.	n.n.
PANH	628	253	n.n.	4,56
2-Kern PAH	4,03	11,6	n.n.	5,15
3-Kern PAH	193	24,6	n.n.	10,5
4-Kern PAH	234	101	n.n.	n.n.
5-Kern PAH	60,8	17,2	n.n.	n.n.
6-Kern PAH	12,3	4,81	n.n.	n.n.

n.n. = nicht nachgewiesen

8.2.3 Mikroverbrennungen mit Diuron

Tabelle A.10: Brandfolgeprodukte von Diuron DF, 600 °C, alle Werte in mg/g

Sauerstoff in %	0	10	20	30
Chlorbenzol	0,0002	0,281	0,009	0,001
1,2-Dichlorbenzol	0,044	9,61	0,099	0,012
Anilin	0,023	0,063	0,033	0,005
4-Chlorbenzonitril	0,012	0,073	0,048	0,003
3-Chlorbenzonitril	0,009	0,060	0,042	0,003
2-Chloranilin	0,002	0,012	0,007	0,001
4-Chloranilin	0,877	2,18	0,894	0,237
3-Chloranilin	1,07	3,22	1,24	0,326
3,4-Dichlorbenzonitril	0,274	1,71	0,98	0,230
3,4-Dichloranilin	35,8	96,3	58,7	25,5
3-Chlorbenzoylsocyanat	0,369	0,173	0,338	0,500
2-Chlorbenzoylsocyanat	0,004	0,003	0,007	0,002
4-Chlorbenzoylsocyanat	0,462	0,136	0,335	0,354
3,4-Dichlorbenzoylsocyanat	3,31	7,40	25,4	24,3

Tabelle A.11: Verbrennung von Diuron, 600 °C, PAH und PASH in µg/g

Sauerstoff in %	0	10	20	30
2-Kern PAH	n.a.	11,2	8,56	n.a.
3-Kern PAH	n.a.	1,34	0,982	n.a.
4-Kern PAH	n.a.	n.n.	n.n.	n.a.
5-Kern PAH	n.a.	n.n.	n.n.	n.a.
6-Kern PAH	n.a.	n.n.	n.n.	n.a.
PASH	n.a.	n.n.	n.n.	n.a.
PANH	9,91	14,4	9,47	3,78

n.n. = nicht nachgewiesen, n.a. = nicht analysiert

Tabelle A.12: Brandfolgeprodukte von Diuron DF, 700 °C, alle Werte in mg/g

Sauerstoff in %	0	10	20	30
Chlorbenzol	0,004	0,004	0,015	n.n.
1,2-Dichlorbenzol	0,329	0,079	0,193	0,004
Anilin	0,031	0,053	0,105	n.n.
4-Chlorbenzonitril	0,001	0,005	n.n.	n.n.
3-Chlorbenzonitril	n.n.	0,004	n.n.	n.n.
2-Chloranilin	0,000	0,004	0,020	n.n.
4-Chloranilin	0,273	0,201	0,705	0,012
3-Chloranilin	0,476	0,270	0,925	0,014
3,4-Dichlorbenzonitril	0,014	0,004	0,072	0,004
3,4-Dichloranilin	19,1	40,0	31,4	1,31
3-Chlorbenzoylsocyanat	3,69	1,89	3,46	0,099
2-Chlorbenzoylsocyanat	0,005	n.n.	0,067	0,003
4-Chlorbenzoylsocyanat	3,26	1,78	3,35	0,036
3,4-Dichlorbenzoylsocyanat	24,0	8,45	69,2	1,09

n.n. = nicht nachgewiesen

Tabelle A.13: PAH, Verbrennung von Diuron, 700 °C, PAH und PASH in µg/g

Sauerstoff in %	0	10	20	30
2-Kern PAH	n.a.	3,35	n.n.	n.a.
3-Kern PAH	n.a.	1,37	0,527	n.a.
4-Kern PAH	n.a.	n.n.	n.n.	n.a.
5-Kern PAH	n.a.	n.n.	n.n.	n.a.
6-Kern PAH	n.a.	n.n.	n.n.	n.a.
PASH	n.a.	n.n.	n.n.	n.a.
PANH	15,3	11,1	28,3	6,57

n.n. = nicht nachgewiesen, n.a. = nicht analysiert

Tabelle A.14: Brandfolgeprodukte von Diuron DF, 750 °C, alle Werte in mg/g

Sauerstoff in %	0	10	20	30
Chlorbenzol	n.a.	0,003	0,005	n.n.
1,2-Dichlorbenzol	n.a.	0,035	0,036	0,001
Anilin	n.a.	0,169	0,008	n.n.
4-Chlorbenzonitril	n.a.	0,140	n.n.	n.n.
3-Chlorbenzonitril	n.a.	0,102	n.n.	n.n.
2-Chloranilin	n.a.	0,013	0,003	n.n.
4-Chloranilin	n.a.	1,82	0,090	0,002
3-Chloranilin	n.a.	2,49	0,117	0,001
3,4-Dichlorbenzonitril	n.a.	0,901	0,011	0,001
3,4-Dichloranilin	n.a.	24,1	3,68	0,153
3-Chlorbenzoylsocyanat	n.a.	0,826	0,477	0,052
2-Chlorbenzoylsocyanat	n.a.	0,026	0,014	0,002
4-Chlorbenzoylsocyanat	n.a.	0,679	0,365	0,012
3,4-Dichlorbenzoylsocyanat	n.a.	1,77	7,53	0,049

n.n. = nicht nachgewiesen, n.a. = nicht analysiert

Tabelle A.15: Verbrennung von Diuron, 750 °C, PAH und PASH in µg/g

Sauerstoff in %	0	10	20	30
2-Kern PAH	n.a.	17,0	1,03	n.a.
3-Kern PAH	n.a.	7,39	0,490	n.a.
4-Kern PAH	n.a.	2,09	0,426	n.a.
5-Kern PAH	n.a.	n.n.	n.n.	n.a.
6-Kern PAH	n.a.	n.n.	n.n.	n.a.
PASH	n.a.	n.n.	n.n.	n.a.
PANH	n.a.	64,0	5,59	1,02

n.n. = nicht nachgewiesen, n.a. = nicht analysiert

Tabelle A.16: Brandfolgeprodukte von Diuron DF, 800 °C, alle Werte in mg/g

Sauerstoff in %	0	10	20	30
Chlorbenzol	0,003	0,021	0,005	n.n.
1,2-Dichlorbenzol	0,152	0,095	0,016	0,001
Anilin	0,041	0,136	0,005	n.n.
4-Chlorbenzonitril	0,014	0,008	0,001	n.n.
3-Chlorbenzonitril	0,010	0,007	0,001	n.n.
2-Chloranilin	0,003	0,010	0,002	n.n.
4-Chloranilin	0,245	0,774	0,055	0,001
3-Chloranilin	0,592	1,690	0,069	0,001
3,4-Dichlorbenzonitril	0,146	0,209	0,008	0,002
3,4-Dichloranilin	10,4	21,6	1,58	0,157
3-Chlorbenzoylsocyanat	3,49	0,873	0,219	0,036
2-Chlorbenzoylsocyanat	0,005	0,005	0,012	0,003
4-Chlorbenzoylsocyanat	2,18	0,652	0,142	0,008
3,4-Dichlorbenzoylsocyanat	12,3	8,07	1,24	0,030

n.n. = nicht nachgewiesen

Tabelle A.17: Verbrennung von Diuron, 800 °C, PAH und PASH in µg/g

Sauerstoff in %	0	10	20	30
2-Kern PAH	n.a.	3,67	n.n.	n.a.
3-Kern PAH	n.a.	19,9	n.n.	n.a.
4-Kern PAH	n.a.	10,8	0,813	n.a.
5-Kern PAH	n.a.	n.n.	n.n.	n.a.
6-Kern PAH	n.a.	n.n.	n.n.	n.a.
PASH	n.a.	n.n.	n.n.	n.a.
PANH	429	147	11,8	0,818

n.n. = nicht nachgewiesen, n.a. = nicht analysiert

Tabelle A.18: Brandfolgeprodukte von Diuron DF, 850 °C, alle Werte in mg/g

Sauerstoff in %	0	10	20	30
Chlorbenzol	n.a.	0,022	0,006	n.n.
1,2-Dichlorbenzol	n.a.	0,054	0,006	n.n.
Anilin	n.a.	0,036	0,038	n.n.
4-Chlorbenzonitril	n.a.	0,001	0,097	n.n.
3-Chlorbenzonitril	n.a.	0,000	0,069	n.n.
2-Chloranilin	n.a.	0,002	0,007	n.n.
4-Chloranilin	n.a.	0,162	0,288	0,000
3-Chloranilin	n.a.	0,256	0,456	n.n.
3,4-Dichlorbenzonitril	n.a.	0,008	0,111	n.n.
3,4-Dichloranilin	n.a.	3,75	1,65	0,661
3-Chlorbenzoyisocyanat	n.a.	0,566	0,086	n.n.
2-Chlorbenzoyisocyanat	n.a.	n.n.	0,003	0,002
4-Chlorbenzoyisocyanat	n.a.	0,472	0,023	0,008
3,4-Dichlorbenzoyisocyanat	n.a.	1,21	0,086	0,017
Chlorid				

n.n. = nicht nachgewiesen, n.a. = nicht analysiert

Tabelle A.19: Verbrennung von Diuron, 850 °C, PAH und PASH in µg/g

Sauerstoff in %	0	10	20	30
2-Kern PAH	n.a.	3,70	1,09	n.a.
3-Kern PAH	n.a.	19,2	n.n.	n.a.
4-Kern PAH	n.a.	24,3	4,01	n.a.
5-Kern PAH	n.a.	3,31	n.n.	n.a.
6-Kern PAH	n.a.	n.n.	n.n.	n.a.
PASH	n.a.	n.n.	n.n.	n.a.
PANH	n.a.	188	42,9	n.n.

n.n. = nicht nachgewiesen, n.a. = nicht analysiert

Tabelle A.20: Brandfolgeprodukte von Diuron DF, 900 °C, alle Werte in mg/g

Sauerstoff in %	0	10	20	30
Chlorbenzol	0,001	0,003	0,003	n.n.
1,2-Dichlorbenzol	0,003	0,005	0,001	n.n.
Anilin	0,009	0,003	n.n.	n.n.
4-Chlorbenzonitril	0,001	0,000	0,003	n.n.
3-Chlorbenzonitril	0,0005	n.n.	0,002	n.n.
2-Chloranilin	0,001	n.n.	n.n.	n.n.
4-Chloranilin	0,023	0,016	0,004	0,0003
3-Chloranilin	0,029	0,018	0,005	n.n.
3,4-Dichlorbenzonitril	0,001	0,002	0,003	0,0003
3,4-Dichloranilin	0,168	0,253	0,061	0,021
3-Chlorbenzoylsocyanat	0,122	0,132	0,043	0,027
2-Chlorbenzoylsocyanat	0,002	0,003	0,009	0,002
4-Chlorbenzoylsocyanat	0,063	0,036	0,019	0,005
3,4-Dichlorbenzoylsocyanat	0,024	0,058	0,032	0,020
Chlorid				

n.n. = nicht nachgewiesen

Tabelle A.21: Verbrennung von Diuron, 900 °C, PAH und PASH in µg/g

Sauerstoff in %	0	10	20	30
2-Kern PAH	n.a.	2,04	n.n.	n.a.
3-Kern PAH	n.a.	10,3	1,39	n.a.
4-Kern PAH	n.a.	29,4	1,63	n.a.
5-Kern PAH	n.a.	5,92	n.n.	n.a.
6-Kern PAH	n.a.	0,624	n.n.	n.a.
PASH	n.a.	n.n.	n.n.	n.a.
PANH	119	76,2	24,8	n.n.

n.n. = nicht nachgewiesen, n.a. = nicht analysiert

Tabelle A.22: Brandfolgeprodukte von Diuron DF, 950 °C, alle Werte in mg/g

Sauerstoff in %	0	10	20	30
Chlorbenzol	n.a.	0,005	0,008	n.n.
1,2-Dichlorbenzol	n.a.	0,005	0,031	n.n.
Anilin	n.a.	0,002	n.n.	n.n.
4-Chlorbenzonitril	n.a.	0,017	0,002	0,001
3-Chlorbenzonitril	n.a.	0,010	0,002	0,001
2-Chloranilin	n.a.	n.n.	n.n.	n.n.
4-Chloranilin	n.a.	0,005	n.n.	0,001
3-Chloranilin	n.a.	0,007	0,002	0,001
3,4-Dichlorbenzonitril	n.a.	0,005	0,022	0,001
3,4-Dichloranilin	n.a.	0,172	0,065	0,033
3-Chlorbenzoylsocyanat	n.a.	0,068	0,051	0,015
2-Chlorbenzoylsocyanat	n.a.	0,006	0,008	n.n.
4-Chlorbenzoylsocyanat	n.a.	0,021	0,015	0,004
3,4-Dichlorbenzoylsocyanat	n.a.	0,070	0,037	0,018
Chlorid				

n.n. = nicht nachgewiesen, n.a. = nicht analysiert

Tabelle A.23: Verbrennung von Diuron, 950 °C, PAH und PASH in µg/g

Sauerstoff in %	0	10	20	30
2-Kern PAH	n.a.	3,55	1,54	n.a.
3-Kern PAH	n.a.	7,49	1,11	n.a.
4-Kern PAH	n.a.	12,0	n.n.	n.a.
5-Kern PAH	n.a.	1,38	n.n.	n.a.
6-Kern PAH	n.a.	n.n.	n.n.	n.a.
PASH	n.a.	n.n.	n.n.	n.a.
PANH	n.a.	87,3	4,79	2,01

n.n. = nicht nachgewiesen, n.a. = nicht analysiert

8.2.4 Mikroverbrennungen sonstiger PSM

Tabelle A.24: Brandfolgeprodukte von Lebaycid, 750 °C, alle Werte in mg/g

	GER < 1	GER ~ 1	GER > 1
Phenol	3,49	4,17	5,49
o-Kresol	0,094	0,240	0,387
m/p-Kresol	0,151	0,343	0,382
Fluorenon	0,238	0,281	0,356
2,3-Diphenyl-1,1-dioxothiiren ^(a)	0,685	0,600	0,677
Fenthion	n.n.	n.n.	n.n.
Benzo[b]thiophen	0,405	n.a.	0,444
Dibenzothiophen	0,154	n.a.	0,186
Naphthalin	0,810	0,022	0,259
Phenanthren	0,579	0,073	0,402
Anthracen	0,063	0,031	0,067

(a) quantifiziert als Fenthion, n.n. = nicht nachgewiesen, n.a. = nicht analysiert

Tabelle A.25: Verbrennung von Lebaycid, 750 °C, PAH und PASH in µg/g

	GER < 1	GER ~ 1	GER > 1
PASH	603	n.a.	696
2-Kern PAH	810	21,7	259
3-Kern PAH	771	40,5	485
4-Kern PAH	271	135	248
5-Kern PAH	70,2	11,4	58,4
6-Kern PAH	7,05	n.n.	7,47

n.n. = nicht nachgewiesen, n.a. = nicht analysiert

Tabelle A.26: Brandfolgeprodukte von Perfekthion, 750 °C, alle Werte in mg/g

	GER < 1	GER ~ 1	GER > 1
Styrol	+	+	n.n.
Naphthalin	0,510	0,972	0,029
Benzofuran	0,244	0,184	n.n.
Benzo[b]thiophen	0,301	0,260	0,014
Phenol	1,70	1,96	0,170
Dimethoat	n.n.	n.n.	n.n.
Phenanthren	0,231	0,205	0,785
Anthracen	0,009	0,031	0,114

n.n. = nicht nachgewiesen

Tabelle A.27: Verbrennung von Perfekthion, 750 °C, PAH und PASH in µg/g

	GER < 1	GER ~ 1	GER > 1
PASH	360	n.a.	340
2-Kern PAH	510	972	29,1
3-Kern PAH	276	123	1080
4-Kern PAH	77,0	148	314
5-Kern PAH	10,1	12,5	43,9
6-Kern PAH	2,44	n.n.	8,09

n.n. = nicht nachgewiesen, n.a. = nicht analysiert

Tabelle A.28: Brandfolgeprodukte von Goltix® WG, 750 °C, alle Werte in mg/g

	GER < 1	GER ~ 1	GER > 1
Benzoisocyanat	n.n.	n.n.	0,006
Benzonitril	0,405	39,1	43,4
1,4-Dicyanobenzol	n.n.	2,553	1,92
1,2-Dicyanobenzol	n.n.	1,13	0,928
m-Hydroxybenzonitril	n.n.	0,438	0,515
o/p-Hydroxybenzonitril	n.n.	0,588	1,09
2-Naphthonitril	n.n.	0,300	0,280
1-Naphthonitril	n.n.	0,276	0,319
Metamitron	n.n.	n.n.	n.n.
Acridin	n.n.	0,375	0,469
Benzo[h]chinolin	n.n.	0,555	0,735
Phenanthridin	n.n.	0,361	0,506

n.n. = nicht nachgewiesen

Tabelle A.29: Verbrennung von Goltix® WG, 750 °C, PAH und PASH in µg/g

	GER < 1	GER ~ 1	GER > 1
PASH	n.n.	n.a.	0,80
2-Kern PAH	n.n.	56,9	26,9
3-Kern PAH	0,57	4,28	23,3
4-Kern PAH	4,18	11,6	11,6
5-Kern PAH	n.n.	n.n.	1,15
6-Kern PAH	n.n.	n.n.	0,23

n.n. = nicht nachgewiesen, n.a. = nicht analysiert

Tabelle A.30: Brandfolgeprodukte von Corbel, 750 °C, alle Werte in mg/g

	GER < 1	GER ~ 1	GER > 1
Benzaldehyd	2,36	0,312	0,106
2-Methyl-Naphthalin	1,06	3,51	0,099
1-Methyl-Naphthalin	0,49	1,54	0,044
1,1-Biphenyl	0,72	1,11	0,095
1-Naphthonitril	0,412	0,600	0,499
2-Naphthonitril	0,653	1,01	0,909
Ethenyl-Naphthalin	1,87	1,95	0,626
2-Phenylnaphthalin	0,466	0,559	0,775
Fenpropimorph	n.n.	0,002	n.n.
Naphthalin	0,966	1,07	0,050
Phenanthren	2,03	0,268	1,96
Anthracen	0,453	0,086	0,598

n.n. = nicht nachgewiesen

Tabelle A.31: Verbrennung von Corbel, 750 °C, PAH und PASH in µg/g

	GER < 1	GER ~ 1	GER > 1
PASH	5,34	n.a.	5,09
2-Kern PAH	966	1068	50,4
3-Kern PAH	3640	387	3140
4-Kern PAH	1210	307	1480
5-Kern PAH	253	38,3	222
6-Kern PAH	32,9	6,09	36,0

n.n. = nicht nachgewiesen, n.a. = nicht analysiert

Tabelle A.32: Brandfolgeprodukte von Euparen® WG, 750 °C, alle Werte in mg/g

	GER < 1	GER ~ 1	GER > 1
Phenol	0,016	n.n.	0,137
Benzonitril	n.n.	0,074	9,96
1,4-Dicyanobenzol	0,035	0,089	0,437
1,2-Dicyanobenzol	0,016	0,022	0,228
Diclofluamid	n.n.	n.n.	n.n.

n.n. = nicht nachgewiesen

Tabelle A.33: Verbrennung von Euparen® WG, 750 °C, PAH und PASH in µg/g

	GER < 1	GER ~ 1	GER > 1
PASH	n.n.	n.n.	3,65
2-Kern PAH	n.n.	5,79	1,92
3-Kern PAH	28,5	n.n.	6,86
4-Kern PAH	9,61	13,2	8,09
5-Kern PAH	n.n.	n.n.	n.n.
6-Kern PAH	n.n.	n.n.	n.n.

n.n. = nicht nachgewiesen

Tabelle A.34: Brandfolgeprodukte von Basamid, 750 °C, alle Werte in mg/g

	GER < 1	GER ~ 1	GER > 1
nicht identifiziert [U2] ^(a)	n.n.	0,171	0,755
Anilin	n.n.	n.n.	n.n.
Benzonitril	0,186	0,120	0,309
Benzothiazol	0,039	0,005	n.n.
Benzothiophen	n.n.	n.n.	0,020
Dazomet	n.n.	n.n.	n.n.

^(a) 2 Isomere, quantifiziert als Dazomet, n.n. = nicht nachgewiesen

Tabelle A.35: Verbrennung von Basamid, 750 °C, PAH und PASH in µg/g

	GER < 1	GER ~ 1	GER > 1
PASH	n.n.	n.n.	26,3
2-Kern PAH	n.n.	n.n.	3,07
3-Kern PAH	0,522	n.n.	1,87
4-Kern PAH	1,69	n.n.	3,28
5-Kern PAH	n.n.	n.n.	n.n.
6-Kern PAH	n.n.	n.n.	n.n.

n.n. = nicht nachgewiesen

Tabelle A.36: Brandfolgeprodukte von Sencor WG70, 750 °C, alle Werte in mg/g

	GER < 1	GER ~ 1	GER > 1
Benzonitril	6,22	7,03	19,1
1-Naphthonitril	0,015	0,269	0,314
2-Naphthonitril	0,011	0,245	0,304
o/p-Dicyanobenzol	0,186	0,846	1,304
m-Dicyanobenzol	0,055	0,302	0,464
Metribuzin	n.n.	n.n.	n.n.
m-Methylbenzonitril	n.n.	0,088	0,392
o-Methylbenzonitril	n.n.	0,103	0,438
p-Methylbenzonitril	n.n.	0,065	0,263
nicht identifiziert [U2] ^(a)	0,335	0,625	1,95

^(a) 2 Isomere, quantifiziert als Dazomet, n.n. = nicht nachgewiesen

Tabelle A.37: Verbrennung von Sencor WG70, 750 °C, PAH und PASH in µg/g

	GER < 1	GER ~ 1	GER > 1
PASH	n.n.	n.a.	62,3
2-Kern PAH	1,32	17,7	24,1
3-Kern PAH	12,8	8,49	41,1
4-Kern PAH	14,9	46,5	29,9
5-Kern PAH	n.n.	n.n.	4,05
6-Kern PAH	n.n.	n.n.	0,61

n.n. = nicht nachgewiesen, n.a. = nicht analysiert

8.2.5 Brandversuche in der Brandkammer

Tabelle A.38: Verbrennung von Lebaycid in der Brandkammer, PAH, PASH und Phenole in ng/L Rauchgas, 0 Minuten = Zeitpunkt der Zündung

	Min. 1-5	Min. 1-5	Min. 1-5	Min. 1-5
PASH	4,65	2,31	3,11	n.n.
2-Kern PAH	35,2	20,0	26,0	17,1
3-Kern PAH	2,05	2,03	3,26	3,09
4-Kern PAH	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
5-Kern PAH	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
6-Kern PAH	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Phenol	29,8	20,2	24,8	24,6

n.n. = nicht nachgewiesen

8.2.6 Massenspektren der nicht identifizierten Substanzen

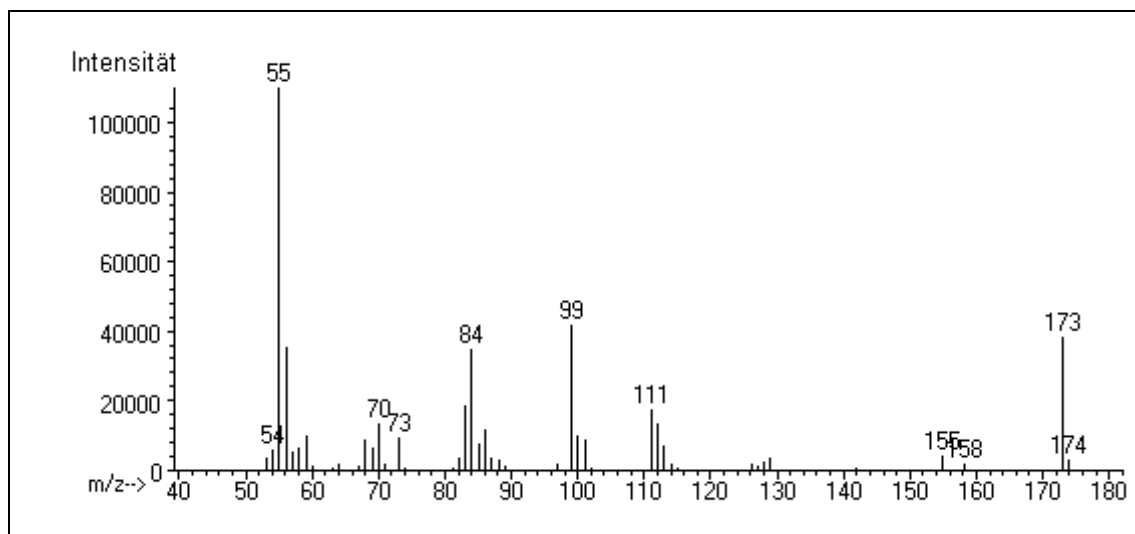


Abbildung A.1: Massenspektrum der nicht identifizierten Verbindung [U1]

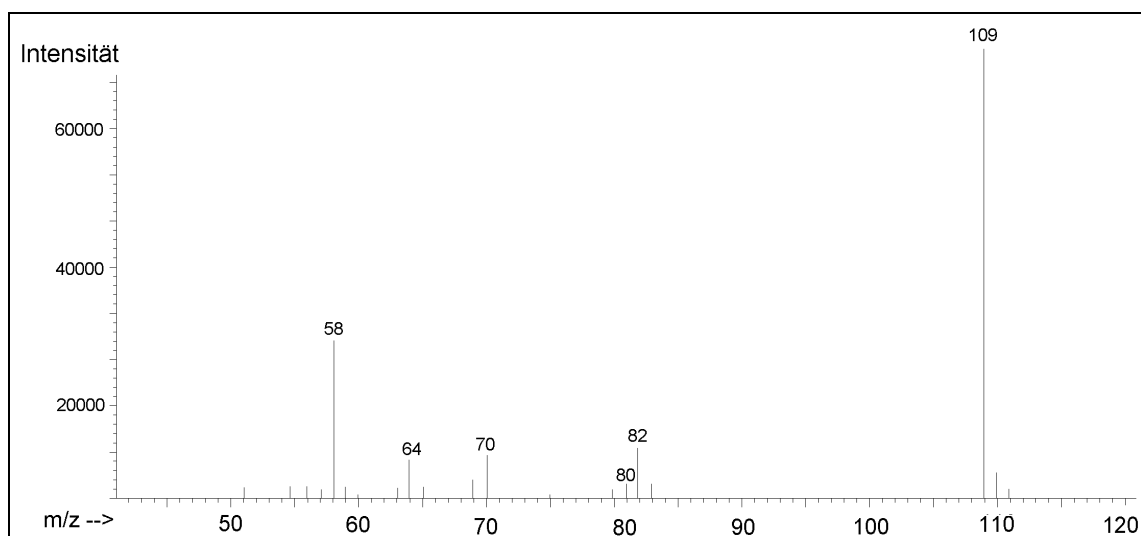


Abbildung A.2: Massenspektrum der nicht identifizierten Verbindung [U2]

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name:	Hans Richter
Geburtsdatum:	19. März 1969
Geburtsort:	Thuine
Familienstand:	ledig
Staatsangehörigkeit:	deutsch

Ausbildung:

1975 – 1979	Grundschule Paul Gerhard, Lingen
1979 – 1981	Orientierungsstufe, Laxten
1981 – 1988	Gymnasium Johanneum, Lingen
	Abitur: Mai 1988
1988 – 1989	Grundwehrdienst
1990 – 1996	Studium der Chemie an der Technischen Universität Braunschweig
1996	Abschluß Diplom

Tätigkeiten:

1996 – 1999	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Ökologische Chemie und Abfallanalytik der TU Braunschweig
-------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------